

III Всероссийская молодёжная конференция
с элементами научной школы

Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

29 мая - 1 июня 2012 г.

Москва

http://func.imetran.ru/

III Всероссийская молодёжная конференция
с элементами научной школы

Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



29 мая – 1 июня 2012 г.

ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Москва

УДК 66
ББК 24.5
Ф94

Ф94 III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва. 28 мая – 1 июня 2012 г. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, 662 с.

ISBN 978-5-4253-0401-8

В сборнике материалов опубликованы доклады III Всероссийской молодёжной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах, включающих разработку физико-химических основ создания металлических и композиционных наноматериалов, керамики, интерметаллидов. В конференции приняли участие молодые научные сотрудники и аспиранты академических институтов, государственных научных центров, а также студенты высших учебных заведений России. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов высших учебных заведений.

Материалы опубликованы в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте http://func.imetran.ru/

Проведение конференции поддержано фондом РФФИ (грант 12-03-06809-моб_г) и ОХНМ РАН.

Организаторы конференции

Российская академия наук,
Отделение химии и наук о материалах,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Организационный комитет конференции

Председатель – академик РАН Солнцев К.А. (ИМЕТ РАН, г. Москва)
Зам. председателя – член-корр. РАН Бурханов Г.С. (ИМЕТ РАН, г. Москва)
член-корр. РАН Юртов Е.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)
д.т.н. Колмаков А.Г. (ИМЕТ РАН, г. Москва)

Члены оргкомитета

Академик РАН Иевлев В.М. (ВГУ, г. Воронеж)
Академик РАН Третьяков Ю.Д. (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва)
Академик РАН Саркисов П.Д. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)
Академик РАН Чурбанов М.Ф. (ИХВВ им. Г.Г. Девятых РАН, г. Нижний Новгород)
Академик РАН Цветков Ю.В. (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
Академик РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва)
Член-корр. РАН Алымов М.И. (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
Член-корр. РАН Баринов С.М. (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
Член-корр. РАН Севастьянов В.Г. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)
Член-корр. РАН Гурьянов А.Н. (ИХВВ им. Г.Г. Девятых РАН, г. Нижний Новгород)

ISBN 978-5-4253-0401-8
9 785425 304018 >

© ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

ОСНОВНАЯ ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

СЕКЦИЯ 1 - Функциональные наноматериалы и композиты

СЕКЦИЯ 2 - Наноструктурные покрытия и пленки

СЕКЦИЯ 3 - Высокочистые вещества

СЕКЦИЯ 4 - Наноматериалы для биомедицины, сельского хозяйства и ветеринарии

СЕКЦИЯ 5 - Методы исследования и моделирования функциональных наноматериалов и высокочистых веществ

СОДЕРЖАНИЕ

Аменова А.А., Толеуова А.Р., Смагулов Д.У., Белов Н.А.
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ 29

Андреева А.В., Давыдова Н.Н.
ПРОИЗВОДСТВО БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМОДИФИКАТОРОВ 31

Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П.
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $PbZr_{1-X}Ti_XO_3$ 33

Аникеева Г.М., Смолин А.Ю.
ИЗУЧЕНИЕ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПОДВИЖНЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ 35

Арзуманян А.В., Фирстова В.В., Герасимов В.Н., Терентьев А.О., Фастов С.А.
АНАЛИЗ ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК 37

Астахов А.А., Сташ А.И., Цирельсон В.Г.
ТЕОРЕТИКО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ И КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА (II) 39

Атаманюк И.Н, Виткина Д.Е., Школьников Е.И.
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ 41

Афанасьев А.В., Лебедев-Степанов П.В.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В МИКРОКАПЛЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ 43

Ашиккалиева К.Х.
СПОНТАННОЕ ВОЗНИКНОВЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ 45

Баль М.Б., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И.
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОСТАВ ДЛЯ РЕМОНТА ПОДВОДНЫХ ПЕРЕХОДОВ ГАЗО-НЕФТЕПРОДУКТОПРОВОДОВ 47

Барковская О.А., Кудашев С.В.
РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ 49

Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П.
АДСОРБЦИЯ И ДЕГРАДАЦИЯ ФЕРРОИНА ФОТОКАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ TiO_2 51

Белова И.А., Шабанова Н.А., Спирке Н.В., Попов К.И., Коржнев Е.Н.
АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА И НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 53

Белогорохов И.А., Котова М.А., Дронов М.А., Мартышов М.Н., Рябчиков Ю.В., Ильин А.С., Воронцов А.С., Форш П.А., Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г., Хохлов Д.Р.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛ [2-МЕТОКСИ-5-(2'-ЭТИЛГЕКСИЛОКСИ)-1,4-ФЕНИЛЕН-ВИНИЛЕНА] С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ 57

Белогорохов И.А., Котова М.А., Дронов М.А., Мартышов М.Н., Рябчиков Ю.В., Ильин А.С., Воронцов А.С., Форш П.А., Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г., Хохлов Д.Р.
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ 61

Белозерова О.А., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА (II) 65

Белоусов Н.Н., Волчанский И.В.
КОМПЛЕКСНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ 67

Беляев Е.А., Апанович Н.А., Апанович А.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ В КАЧЕСТВЕ МЕТОК ДЛЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ 69

Бервено А.В., Бервено В.П., Брюховецкая Л.В.
АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ 71

Березина М.С., Февралева А.А.
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В МИКРОБИОЛОГИИ 73

Бермешева О.В., Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д., Задорожный В.Ю.
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe И КОНСОЛИДАЦИЯ ИХ В ОБЪЁМНЫЕ ОБРАЗЦЫ 75

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Дубовсков В.В., Козаченко П.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ С ПРОЦЕССОМ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 116 77

Беспалова Ж.И., Храменкова А.В.
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ И ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЙ МАССИВ 79

Бибанаева С.А., Шевченко В.Г., Сарабьев В.И., Павловец Г.Я., Есилевич Д.А.
ВЛИЯНИЕ Ca И Ba НА РЕАКЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ Al 81

Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Юркова А.П.
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ TiNi, ПОЛУЧЕННОГО ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСПЛАВА ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ 82

Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА В МЕДИЦИНЕ 84

Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ НЕРАВНОВЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ 86

Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-C-O-N 88

Бондаренко С.И., Периг А.В., Бондаренко Е.А.
ОБ ОЦЕНКЕ МАКРОРОТАЦИИ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ПО МАРШРУТУ С 90

Бортников С.Г., Алиев В.Ш.
СОЗДАНИЕ БОЛОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ 92

Буй А.Н., Гришин С.А., Петюк А.Л., Гришин С.С.
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭКРАНОВ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ 94

Букатюк В.В., Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф.
КАТОДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ SiO_2 – C 95

Булатов Т.А., Елекбаева С.Ж., Кетов С.В.
ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ 97

Бурмистров И.Н., Панова Л.Г., Кузнецов Д.В., Щетинин И.В., Горшенков М.В., Миляева С.И., Юсупов Х.У.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ВИСКЕРОВ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ 99

Бушкова В.С.
ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ 101

Вакулов З.Е., Агеев О.А., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е.
СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУР ZnO МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ 103

Васильев А.В., Визгалов В.А., Казин П.Е.
МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ МАНГАНИТ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ - ПММА 105

Васильев А.Н., Попова С.В.
ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12Х18Н10Т УГЛЕРОДОМ 107

Васильева А.В., Островский К.П. Седякина Н.Е, Авраменко Г.В., Максименко О.О., Гельперина С.Э.
ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЛАКТИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КРАСИТЕЛЬ 109

Ващук Е.С., Романов Д.А., Райков С.В., Будовких Е.А., Громов В.Е, Иванов Ю.Ф.
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ СТАЛИ 45 111

Вербенко И.А., Андрюшин К.П., Миллер А.И.
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(Na_{1-x}Li_x)NbO_3$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ 113

Вердиев М.Г., Набиев Ш.Ш.
ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ НАНО И МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ КОЛЛОИДОВ 115

Викторов Б.Н.
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, МИКРОСТРУКТУРА И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МАГНИТОВ ТИПА NdPrGdDyTbFeCoBAl 117

Викулова Л.В.
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЁННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ, ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛЕ ЦЕНТРИФУГИ 119

Вилейшикова Е.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ 121

Виноградов В.В., Агафонов А.В.
ЗОЛЬ – ГЕЛЬ МЕТОД ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ БЕЛКОВЫХ МОЛЕКУЛ В МАТРИЦУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ 123

Виноградов Н.Е., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г., Поляков А.М., Пономарев И.И., Сторожук И.П.
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ 125

Витязь П.А., Сенють В.Т., Ильющенко А.Ф., Лисовская Ю.О.
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНОГО BN ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В АТТРИТОРЕ 127

Власов К.О., Лебедев-Степанов П.В., Бузоверя М.Э., Щербак Ю.П.
ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МИКРОПОТОКОВ В ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ КАПЛЕ 129

Власова А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БОРИДА, СИЛИЦИДА И АЛЮМИНИДА ХРОМА ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ 131

Вомпе Т.А.
МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Fe-Cr-10%Co 133

Воропаев С.А., Шкинев В.М., Днестровский А.Ю., Пономарева Е.А., Яхьяева Д.Р., Юртов Е.В.
КАВИТАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ 135

Вохмянин Д.С., Порозова С.Е.
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА CeO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 137

Вус В.М., Мудрый С.И., Якимович А.Я.
ПСЕВДОМОЛЕКУЛЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ ИНДИЙ–МЕДЬ 139

Гаврилова Д.Ю., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р.
СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ 141

Гайдук А.Е., Григорьева Т.И., Хасанов Т.Х.
ОПТИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ 143

Гайдук А.Е., Хасанов Т.
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ 145

Галкина О.Л., Виноградов В.В., Агафонов А.В.
ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗОЛЬ - ГЕЛЬ МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 147

Гараева М.Я., Крылова Т.С., Строев А.М., Черных И.А., Занавескин М.Л., Шавкин С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ПРОТОТИПОВ ВТСП ПРОВОДОВ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ 149

Гарпуль О.З., Пылыпив В.М., Соловко Я.Т.
ИЗМЕНЕНИЯ МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЗИГ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ Si^+ 151

Герасимова Т.В., Агафонов А.В., Виноградов А.В., Виноградов В.В.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe/TiO_2, Co/TiO_2, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАДИИ ПРОКАЛИВАНИЯ 153

Герасимчук Н.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С.
ПОЛУЧЕНИЕ ЗАРОДЫШЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ 155

Голованева Н.В., Каграманов Г.Г., Поляков А.М.
МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СИСТЕМ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ 157

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Артемова А.А.
СМАЧИВАЕМОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛА, САМОПРОИЗВОЛЬНО ВОЗНИКАЮЩЕГО В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ 159

Голубков В.В., Раков Э.Г., Потапова Е.Н.
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ 161

Гончарук Д.А., Баглюк Г.А.
СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ Fe-TiH_2-C, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ 163

Горбатых В.П., Иванов С.О.
РЕЗЕРВЫ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ МЕТАЛЛА ОБОРУДОВАНИЯ АЭС 165

Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Волоскова Е.В., Байкина Л.К.
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ 167

Гребенников И.С., Лукашова Н.В., Мурадова А.Г., Ягодкин Ю.Д., Юртов Е.В.
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-O ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ 169

Григорьев М.В., Болтышева Д.С., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н.
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КАРБИДА ТИТАНА 171

Гришко А.Ю., Трусов Л.А., Усович О.В.
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ СТЁКЛА, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В ИК-ОБЛАСТИ 173

Громов В.Е., Сизов В.В., Гришунин В.А., Бессонов Д.А., Воробьев С.В.
ФОРМИРОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ СТАЛИ 20Х23Н18, ПОДВЕРГНУТОЙ ЭЛЕКТРОННО- ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ 175

Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Атучин В.В.
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $TlPr(MoO_4)_2$ 177

Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Атучин В.В.
ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ $TlNd(MoO_4)_2$ 179

Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Атучин В.В., Базарова Ж.Г.
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ $TlCsAl_2B_2O_7$ 181

Грушникова Е.Ю., Кошкин А.В., Лебедев-Степанов П.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО НАФТАЛИНА УПОРЯДОЧЕННЫМИ СЛОЯМИ ПОЛИМЕРНЫХ СУМИКРОЧАСТИЦ С ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ 183

Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В.
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ CdS И ZnS, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В МИКРОЭМУЛЬСИИ 185

Гуров А.А., Порозова С.Е.
ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ 187

Гусева Е.А., Чжу О.П.
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 189

Давыдова И.М., Мельник Т.Н., Юрченко В.М.
КИНЕТИКА НЕМОНОТОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ 191

Давыдова С.В., Косихина Е.Д., Гурьянов А.М.
СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ 193

Данг К.Н., Гусейнов Р.Д., Ваниев М.А., Сидоренко Н.В.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИОКСИДА ТИТАНА НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ КАУЧУК-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ РАСТВОРОВ И ФОТОДЕСТРУКЦИЮ КОМПОЗИТОВ 195

Дао Тхе Нам , Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Сырбу С.А.
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ β-- БРОМПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В СИСТЕМЕ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО [5,4,0] УНДЕЦ-7-ЕН – АЦЕТОНИТРИЛ ПРИ 298 К - ОБРАЗОВАНИЕ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С $ZnAc_2$ 197

Дедкова А.А., Подгаецкий В.М.
РОЛЬ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ АЛЬБУМИНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 199

Демидов Д.В., Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б.
ПАРОУГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЬ-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 201

Демьяненко-Мамонова В.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО Ge МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 203

Дмитриев С.И., Гринчук П.С.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ 207

Дмитриев С.И., Гринчук П.С., Павлюкевич Н.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ 205

Додонова Е.В., Рыбалка С.Б.
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ В ХОДЕ ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНИТОТВЕРДОМ СПЛАВЕ $Nd_2Fe_{14}B$ 209

Долматов В.С.
СИНТЕЗ НАНОПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ И НАНОИГЛ КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ 211

Донцова О.С., Ситников А.И., Солнцев К.А.
ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ ZrO_2 213

Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А., Куцев С.В.
СУСПЕНЗИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $(Pd,Rh)–(Y,La)_2O_3–Zr_XCe_{(1-X)}O_2–Г\text{-}Al_2O_3$ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ 215

Дубровский А.Р.
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Mo_2C НА НОСИТЕЛЯХ С ГЛАДКОЙ И ВЫСОКОРАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ 217

Дулина И.А., Рагуля А.В., Клочков Л.А., Лобунец Т.Ф.
СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА Ni/NiO 219

Дурнев Е.А., Синцов К.Н.
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОМИЦЕТОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 221

Дяденчук А.Ф.
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ZnSe МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ 223

Евстратов Е.В., Алымов М.И.
ОСОБЕННОСТИ КОНСОЛИДАЦИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ 225

Елемесов Т.Б.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА 226

Емельянова Е.Ю., Мамаев А.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО СЛОЯ НАНОСТРУКТУРНОГО НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ, СФОРМИРОВАННОГО ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ 228

Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4/ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ 230

Еремеева Г.О., Суровой Э.П.
ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДА ИНДИЯ (III) НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИНДИЯ 232

Еремеева Г.О., Суровой Э.П.
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) 234

Ермалицкая К.Ф.
МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА СУБМИКРОННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ 236

Жарков А.В., Тихомирова Г.В.
ТЭДС ГРАФЕНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 44 ГПА 238

Жарков Е.А., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В.
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ YbCo 240

Жукова Е.С., Прохоров А.С., Королёв П.С., Сенников П.Г., Калинушкин В.П., Abrosimov N.V., Pohl H.-J., Zakel S., Lassmann K., Dressel M., Горшунов Б.П.
ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНОЙ КИСЛОРОДНОЙ МОДЫ НА (29 $см^{-1}$) В НАТУРАЛЬНОМ (^{NAT}Si) И В ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ (^{28}Si, ^{30}Si) КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ 242

Журавлёва А.С., Рабинович, К.С., Самойленко Л.Л., Шнейдер А.Г.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И Y-Ba-Cu-O 244

Забияка И.Ю., Телятников Е.Д., Пустовая Л.Е.
DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ti (IV) 246

Захарова М.А., Полякова И.В., Грошикова А.Р., Писарев О.А., Панарин Е.Ф.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АФФИННЫХ САЙТОВ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ 248

Звягинцева Е.С., Шинкевич Е.В., Роот Л.О.
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДОВ Ti И Zr ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ 250

Земцова М.А., Мерекалов А.С., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В.
МАКРООРГАНИЗОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ 252

Земцова М.А., Шубенкова Е.Г.
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ НАНОЛИПОСОМАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ 254

Зырянов А.М., Луцык В.И., Воробьева В.П.
ТРЕХФАЗНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В СИСТЕМАХ Ti(Zr)-Ir-Ru 256

Иваничок Н.Я., Остафийчук Б.К., Будзуляк И.М., Лисовский Р.П.
ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ 258

Иванов А.А., Мамаев А.И.
СИНТЕЗ ТРЕХМЕРНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ДЕНДРИТНЫХ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АМОРФНЫХ ПОЛИАЛЮМОСИЛИКАТОВ 260

Иванов Д.М., Трайно А.И.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ 262

Иванов Р.П.
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ $(Gd_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ 264

Иванова А.А., Сурменева М.А., Сурменев Р.А.
ДИНАМИКА РОСТА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ВЧ-МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ 266

Иевлева Е.В., Шмакова С.С.
НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С УЧАСТИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА 268

Икорников Д.М., Санин В.Н.
ПОЛУЧЕНИЕ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al 269

Илькив Б.И., Петровская С.С., Сергиенко Р.А., Зауличный Я.В.
ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДО ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛИСТОВ 271

Ильющенко А.Ф., Андреев М.А., Маркова Л.В., Лисовская Ю.О.
ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ 273

Илюхин С.С., Минаев Н.В., Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О.
ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ 275

Инасаридзе Л.Н., Балмасов А.В.
ВЛИЯНИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТО-ЭДС НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА 277

Истомина Е.И., Надуткин А.В., Истомин П.В.
ПОЛУЧЕНИЕ БИОМОРФНОГО SiC 279

Калёнов Д.С., Мымрин А.Н., Пархоменко М.П., Фон гратовски С.В.
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ВОЛН МЕТАЛЛ – ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ 281

Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А., Благовещенский Ю.В., Молоканов В.В., Умнова Н.В., Умнов П.П.
НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ 283

Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В.
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕРБИЯ И ИХ ТЕСТИРОВНИЕ В СТРУКТУРЕ OLED 287

Камедчиков А.В., Штакин М.М, Квасников М.Ю.
ХИМСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНО-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ 289

Карпихин А.Е.
ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ 291

Картамышев А.И., Марадудин Д.Н.
РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ МОДЕЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ МЕДЬ-НИОБИЙ МЕТОДОМ 293

Кацюба А.В., Крупин А.Ю., Кудаев С.С.
ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ CaF_2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ПРОЦЕССЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ 297

Кедин Н.А., Николаенко И.В., Швейкин Г.П.
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ 299

Кёниг Н.Б., Куликов Л.М., Аксельруд Л.Г.
НАНОХИМИЯ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ 301

Кириленко Д.А., Дидейкин А.Т., Ситникова А.А.
ПРЯМОЙ СИНТЕЗ СВОБОДНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ГРАФЕНОВЫХ ПЛЁНОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАНОДИАГНОСТИКЕ 303

Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.
НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ 305

Кияшко М.В., Гринчук П.С.
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ 307

Клевалина Л.В., Строев А.М., Черных И.А., Занавескин М.Л.
РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ЛЕНТЫ NIW ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ И РОСТ ЗАТРАВОЧНОГО БУФЕРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ВТСП 309

Клевцова Е.В., Кульков С.Н.
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСИСТЕМЫ ZrO_2-Y_2O_3 311

Клеусов Б.С., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Михайличенко А.И.
СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Mn-Ce-Zr-O 313

Клименко Н.Н., Чайникова А.С., Орлова Л.А., Михайленко Н.Ю., Попович Н.В., Филиппов В.В.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ 315

Князева А.Н.
ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ КИРПИЧНОЙ ГЛИНЫ ОТ ФРАКЦИОННОГО, ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ ... 317

Ковалев С.В., Руковишников А.И., Ковалев В.И.
СВЕТОДИОДНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЛИПСОМЕТР С БИНАРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ 319

Ковалева Л.А., Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Овсянников Н.Я., Михайлов И.А., Андриасян Ю.О., Попов А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ 321

Когтенкова О.А., Страумал Б.Б., Протасова С.Г., Страумал А.Б., Горнакова А.С., Земба П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРУПНО- И МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ 324

Кожухов А.С., Атучин В.В. Солдатенков И.С., Троицкая И.Б.
ПОЛУЧЕНИЕ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ХРОМА 326

Колесников Е.А., Лёвина В.В., Полушин Н.И., Кузнецов Д.В.
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ 328

Колковский П.И.,Остафійчук Б.К., Коцюбинский В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Гуменюк Л.М.
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ФТОРИДА ЖЕЛЕЗА И ЕГО ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОРМ 330

Коломиец Т.Ю, Тельнова Г.Б., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Солнцев К.А.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА 332

Комшина А.В., Помельникова А.С., Шипко М.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕННОГО СЛОЯ, ПОЛУЧЕННОГО ОБЛУЧЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ КОРОННОГО РАЗРЯДА НА ОБРАЗЦАХ ТИТАНОВОГО СПЛАВА 334

Кононенко Т.В., Русинов П.О., Бледнова Ж.М.
ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА С ЭПФ НА ОСНОВЕ TiNiCu МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ 336

Копчук Д.С., Цейтлер Т.А, Ковалев И.С, Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н.
НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ 338

Королева Л.А., Суханов М.В., Котерева Т.В.
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ С ИЗМЕНЕННЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ 340

Королева М.С., Пийр И.В., Секушин В.Н., Грасс В.Э.
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА 341

Костикова А.В., Козлов В.В.
ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА Fe-Ni/C МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 343

Коцарева К.В., Трусова Е.А.
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ VI И VIII ГРУПП И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ 345

Кочеткова А.С., Соснов Е.А.
АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА 347

Кошкидько Ю.С., Скоков К.П., Никитин С.А., Кузнецова Ю.В., Карпенков Д.Ю., Иванова Т.И., Пастушенков Ю.Г.
ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ $NdCo_5$ 349

Кремлев К.В., Каверин Б.С., Объедков А.М., Егоров В.А., Кетков С.Ю., Гусев С.А.
СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МАКРОЦИЛИНДРОВ СО СТЕНКАМИ ИЗ РАДИАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАССИВОВ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 351

Крылов И.Б., Терентьев А.О., Фастов С.А.
АНАЛИЗ СОСТАВА И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК 353

Кудактин Р.С., Ермалицкая К.Ф.
ПОСЛОЙНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ PVD-ПОКРЫТИЯ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ 355

Кузовкова А.А., Новикова В.С., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Хорошилов А.В.
ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ ZnO ИЗ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА 357

Курбанова Э.Д., Полухин В.А.
ФОРМИРОВАНИЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕРФЕЙСОВ КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Pd, Ni, Ir, Ru) ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ГРАФЕНОВЫХ ПЛОСКОСТЯХ. МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ 359

Курин С.Ю., Антипов А.А., Бараш И.С., Роенков А.Д., Макаров Ю.Н., Хелава Х.
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СВЕТОДИОДЫ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 360 НМ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaN 361

Кутылев С.А.
АЛКОКСОПРОИЗВОДНЫЕ РЕНИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 363

Лавит А.И., Жигунов В.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ С КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ 365

Лапицкий А.В., Сычев А.А., Бардушкин В.В., Сычев А.П.
КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ В АНТИФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ЭПАФ 367

Ласанху К.А., Касмамытов Н.К.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И УЛЬТРАСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАРБОНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 369

Лисовенко Д.С., Гольдштейн Р.В., Городцов В.А.
ИЗМЕНЕНИЕ МОДУЛЯ ЮНГА, КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА И МОДУЛЯ СДВИГА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ АУКСЕТИКОВ 371

Листопад Д.А., Шулаев В.М.
‘‘НИТТИН’’ – НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДОГО НАНОСТРУКТУРНОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА 373

Листопад Д.А., Шулаев В.М.
ПОДАВЛЕНИЕ ЗАХВАТА МАКРОЧАСТИЦ ПРИ ПУЛЬСИРУЮЩЕМ СМЕЩЕНИИ ПОДЛОЖКИ В ПОКРЫТИЯХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА 375

Листопад Д.А., Шулаев В.М.
О МЕТОДИКЕ КОНТРОЛЯ МИКРО- И НАНОВКЛЮЧЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПОКРЫТИЯХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА 377

Лобанов С.В., Cervett C.I, Bogani L., Dressel M., Жукова Е.С., Муратов А.В., Алещенко Ю.А., Горшунов Б.П.
ДИАГНОСТИКА КРУПНОМАСШТАБНЫХ ОБРАЗЦОВ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 379

Логинов П.А., Зайцев А.А., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Рупасов С.И.
РАЗРАБОТКА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ WC И ZrO_2 СВЯЗКИ Cu-Fe-Co-Ni ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ИЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ 381

Луговской А.В., Красильников О.М., Векилов Ю.Х.
ДЕФОРМАЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОЛИБДЕНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ 383

Лукьянов И.Ю., Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В.
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ КОНСТРУИРОВАНИЮ И ПРОГНОЗИРОВАНИЮ МЕЗОМОРФИЗМА ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ 384

Лукьянова О.А., Шайсултанов Д.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlCrCuNiFeCo, ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ 386

Майборода И.О., Занавескин М.Л., Андреев А.А.
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ GaN/AlGaN НА ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ И САПФИРА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ 388

Манакова О.С., Левашов Е.А., Курбаткина В.В.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СВС СИСТЕМЕ Ti-Zr-C-МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗКА 390

Мандзюк В.И., Нагирна Н.И.
ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА 392

Маркидонов А.В.
О ВЛИЯНИИ УДАРНЫХ ВОЛН НА МАТЕРИАЛ, ПОДВЕРЖЕННЫЙ РАДИАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ 394

Маркова А.Н., Ткаченко М.Л., Лямин А.В., Жнякина Л.Е.
ДИСПЕРСИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА КАК ОСНОВА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВ 396

Марчевский А.В., Иванов В.К.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ Ce(III) И Ce(IV) 398

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю.
АЛМАЗНЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОАЛМАЗАМИ СВЯЗКОЙ, НА ПРИМЕРЕ ТРУБЧАТЫХ СВЕРЛ И ШЛИФОВАЛЬНЫХ ГОЛОВОК 400

Милович Ф.О., Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю., Осико В.В.
ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ 403

Милосердов П.А. Горшков В.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Cr-Al-C МЕТОДОМ АВТОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА 405

Минаев Н.В., Илюхин С.С., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О.
ЛАЗЕРОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ИЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ОПТИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ 407

Михайлов И.Ю., Конюхов Ю.В., Костицын М.А.
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ MoO_3 - НАНОСТРУКТУР ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ 408

Михайлова А.Б., Сиротинкин В.П., Шамрай В.Ф.
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА 410

Михайловский К.В.
ОЦЕНКА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОБРАЗЦА МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 412

Моденов Д.В., Докутович В.Н., Хохлов В.А., Антонов Б.Д., Бекетов И.В.
ТЭМ-ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ $LiCoO_2$, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ 414

Морозов А.Н., Михайличенко А.И.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОТРУБЧАТЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА 416

Москвин Д.О., Соцкий В.В.
СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АЛГОРИТМОВ С ПРИСОЕДИНЁННЫМИ СПИСКАМИ РАСЧЁТА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ НА ГРАФИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ 418

Мостовщиков А.В.
ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ 420

Мостовщиков А.В., Жданова М.В.
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НАНОПОРОШКА МЕДИ ПРИ ГОРЕНИИ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ 422

Мотовилова Е.А., Божко А.Д., Глушков В.В., Шупегин М.Л., Горшунов Б.П.
ТЕРАГЕРЦОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АМОРФНЫХ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ 424

Мурадян С.О., Костина М.В.
ВЫСОКОАЗОТИСТАЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ ЛИТЕЙНАЯ СТАЛЬ УПРОЧНЯЕМАЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НИТРИДОВ 426

Мусафирова Г.Я., Вербищук Я.Я.
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ БЕТОНА 428

Мустафин Т.Б., Гайсин Ал.Ф., Фахрутдинова И.Т.
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА МЕЖДУ СТРУЙНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ АНОДОМ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ КАТОДОМ 430

Мухамедзянова Л.В., Кузнецов П.А., Сурма С.В.
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ЭКРАНИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОСТОЯННЫХ И ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ 432

Наговицына Т.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.
НАНОЭМУЛЬСИИ ‘‘МАСЛО В ВОДЕ’’, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ TWEEN 80 И SPAN 80 434

Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Баикин С.А., Сергиенко К.В.
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА 436

Насрулин Э.Р., Луцык В.И., Зеленая А.Э.
КОРРЕКЦИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Pb-Sn-Cd(Bi), Cd-Bi-Pb(Sn) 438

Науменко О.В., Покутний С.И.
ТЕМПЕРАТЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОГЕРЕНТНЫХ ЭКСИТОНОВ В КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ 440

Невская А.А., Егорова О.А., Невская Е.Ю., Изотов А.Д.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,3-КУПРАТОВ С РАСТВОРАМИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ ДОПИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ 444

Никитин Н.Ю.
ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НА КОГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕСЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 446

Обрядина Е.Ю., Теплякова Н.А.
ПРОЦЕССЫ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0.12}Na_{0.88}TaYNb_{1-Y}O_3$ 448

Островский К.П., Осипова Н.С., Ванчугова Л.В., Шипуло Е.В., Максименко О.О., Гельперина С.Э.
ПОВЫШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РИФАПЕНТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ... 450

Островский К.П., Седякина Н.Е., Максименко О.О., Гельперина С.Э.
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ВКЛЮЧЁННОЙ ГАДОПЕНТЕТОВОЙ КИСЛОТОЙ 452

Отрохов Г.В.
ЛАККАЗА-МЕДИАТОРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА 454

Павленко А.В.
СТРУКТУРА- МИКРОСТРУКТУРА- СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ PFN 456

Пак Д.Ю., Ваганов В.Е. Захаров В.Д.
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 458

Патапович М.П., Проценко С.В.
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ 460

Петровская С.С., Силенко П.М., Солонин Ю.М., Хижун О.Ю., Шлапак А.Н., Рагуля А.В.
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ 462

Покутний С.И., Петренко С.Д., Старовойтов Д.А.
ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КВАЗИНУЛЬМЕРНЫМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ НАНОСИСТЕМАМИ 464

Полетаев Д.О., Картамышев А.И.
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СПЕКТРА ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОМПОЗИТАХ Cu-Nb 466

Полтавский А.С.
РАЗРАБОТКА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ 469

Польщиков С.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Комкова О.М., Аладышев А.М., Шевченко В.Г., Крашенинников В.Г., Мурадян В.Е.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОУГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ IN SITU 471

Полянская В.В., Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л.
ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИИ С TiO_2, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ КРЕЙЗИНГА 473

Попов Н.А.
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ 475

Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А.
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ 476

Потяк В.Ю., Юрчишин И.К., Соколов А.Л., Ткачук А.И.
ПОЛУЧЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПАРОФАЗНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ II-VI И IV-VI 478

Проценко З.Н., Петренко Р.С.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦИРКОНИЯ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ 480

Пудовкина Е.Е., Горшкова Е.Н., Плескова С.Н., Маланина Н.В., Михеева Э.Р.
ВЛИЯНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ НЕЙТРОФИЛЬНЫХ ГРАНУЛОЦИТОВ 482

Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г., Арефьев И.Г.
ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИИ НАНООКСИДА ЦИРКОНИЯ 484

Пыхтин А.А., Кандырин Л.Б.
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ 486

Рабинович О.И.
НАНООСТРОВКОВЫЕ PbSe ПЛЕНКИ 488

Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Щетинин И.В., Горшенков М.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА АЛЮМИНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕДИ ПОСЛЕ НАПЫЛЕНИЯ, НАГРЕВА И ПРОКАТКИ 492

Рапохина С.С., Семенов Б.И.
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНАМИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПУЛТРУЗИИ 494

Рево С.Л., Будзуляк И.М., Кузишин М.М., Рачий Б.И.
УДЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА НАПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ – ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ..... 496

Ревун В.И., Чернышова О.В.
СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА РОДИРОВАНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ‘‘ЖЕЛТУЮ’’ СОЛЬ РОДИЯ 498

Редькина Н.В., Скуднов В.А.
РАСЧЕТЫ КРИТЕРИЕВ РАЗРУШЕНИЯ СИНЕРГЕТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВОВ 500

Родионов В.В., Кузьменко А.П.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД 502

Русинов П.О., Бледнова Ж.М.
СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ TiNiCu..... 504

Рысев А.П., Конькова Т.В., Алехина М.Б., Канделаки Г.И.
МОНТМОРИЛЛОНИТЫ С РАЗВИТОЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 506

Рябовол Т.А.
ВЛИЯНИЕ УГЛОВОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МЕДНО-ТИТАНОВОГО МАТЕРИАЛА 508

Савченко Е.С.
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-B 509

Садовников А.А., Баранчиков А.Е.
ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА 511

Сардушкин М.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В.
ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ РИФАМПИЦИНА ПРИ ПОМОЩИ АЭРОЗОЛЯ ОТ (АОТ) И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (ПВС) 513

Саримов Л.Р., Гайсин Ал.Ф., Гумеров А.З., Насибуллин Р.Т.
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА СИСТЕМЫ NiO – Ni В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ 515

Сафронов И.С.
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ 517

Седых А.М., Русланцев А.Н., Семенов Б.И.
ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДЕТАЛЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ PIM-МЕТОДОМ, ЗА СЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ 519

Сергеев А.В., Авдеев М.А., Милошенко В.Е.
К АНАЛИЗУ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА МАССИВНЫХ Y-BTCП 521

Сергеев В.О., Богораз И.Г., Миловидова О.А., Коростелев Д.А., Харламов В.Ф.
ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВ 523

Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Пьей Пхйьо Аунг, Ревина А.А., Жаворонкова К.Н., Боева О.А.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ 525

Сизова И.А., Вилесов А.С., Максимов А.Л.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ Ni-W-S КАТАЛИЗАТОРОВ IN SITU В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ ДЛЯ ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ 527

Симаненкова Л.М., Кильдеева Н.Р.
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ИЗ УКСУСНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ 529

Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ломакин С.М.
ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ 531

Сметюхова Т.Н., Подгорный Д.А.
ВОЗМОЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ КАРБИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ SiC, TiC И WC 533

Смирнова В.В.
НАНОПОРИСТЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА – ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ РАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛО 534

Соколов В.В., Кильдеева Н.Р.
РАЗРАБОТКА НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ КАРБОЦЕПНЫХ СОПОЛИМЕРОВ 536

Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ 538

Соловьева Ю.С., Анфимов И.М., Кобелева С.П., Щемеров И.В., Малинкович М.Д.
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КОМНАТНОЙ 540

Солопихин Д.А., Ковтун Г.П., Щербань А.П.
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНОГО ВИДА ДЕТЕКТОРОВ 542

Соскова Н.А., Райков С.В., Ионина А.В., Иванов Ю.Ф., Будовских Е.А., Громов В.Е.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ 544

Строев А.М., Черных И.А., Занавескин М.Л., Шавкин С.В., Шиков А.К., Раков Д.Н.
ФОРМИРОВАНИЕ ПРОТОТИПОВ ВТСП ПРОВОДОВ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ RABITS МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ 546

Суровая В.Э., Бугерко Л.Н., Суровой Э.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Bi С АММИАКОМ 548

Суровая В.Э., Бугерко Л.Н., Суровой Э.П.
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСИСТЕМЫ Bi - MoO_3 550

Сырцова Л.И., Ильиных И.А.,Лёвина В.В., Киселева Т.Ю., Жбанов В.А.
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ 552

Сычикова Я.А.
МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОР ЗАДАННОЙ ФОРМЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ФОСФИДА ИНДИЯ 554

Таланов М.В.
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-РЕЛАКСОРОВ 556

Тамбасов И.А., Мягков В.Г.
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ In_2O_3, ПОЛУЧЕННЫЕ АВТОВОЛНОВОЙ РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК In – In_2O_3 558

Теджетов В.А., Гармаш В.М.
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ Lu_2SiO_5-Ce^{3+} 560

Телятников Е.Д., Забияка И.Ю., Пустовая Л.Е.
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ 561

Терентьев В.Ф., Ящук С.В., Кораблева С.В., Просвирнин Д.В., Недбайло А.Б., Родионова И.Г.
СРАВНЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ДВУХФАЗНОЙ СТАЛИ И НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРИП – СТАЛИ 563

Тимофеев Н.М., Кобелева С.П., Кузмин Д.А., Щемеров И.В., Юрчук С.Ю, Выговская Е.А.
МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ФОСФОРА В ГЕРМАНИИ 565

Тодорова Е.В., Бахтеева Н.Д., Просвирнин Д.В.
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ АМОРНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al- Ni-Fe-La ПРИ РАСТЯЖЕНИИ 567

Токарев А.М., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЧАСТИЦ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ 568

Труханов П.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Бондарев А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ МЕДЬ-БОР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ 570

Трухина М.В., Гнатюк Т.В., Кузьмин М.О., Провоторов М.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЖИДКОСТЕЙ ТИПА ARMCAP 572

Туленин С.С, Левашова Е.В., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.
ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ ДЛЯ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ 574

Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Свиридов С.И.
ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИОННООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ 576

Удовский А.Л., Купавцев М.В., Васильев Д.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАМКАХ ТРЕХ-ПОДРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ В ПРИБЛИЖЕНИИ 3-Х КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР ДЛЯ ОЦК-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Fe-Cr 578

Усович О.В., Ленников В.В., де ла Фуенте Г.Ф.,Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д.
ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ АМОРФИЗОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА $xBi_2O_3*(100-x)SiO_2$ (x = 0.01-2) МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ 580

Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М.
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co 582

Фадеев А.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В.
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ W-Cu В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА 584

Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г.
ОСОБЕННОСТИ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 586

Фахрутдинова И.Т., Гайсин Ал.Ф., Мустафин Т.Б., Гайсин Ал Ф., Саримов Л.Р., Насибуллин Р.Т.
МНОГОКАНАЛЬНЫЙ РАЗРЯД В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ... 588

Фолманис Ю.Г., Коваленко Л.В.
КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ 590

Хапов П.В., Алибеков С.Я.
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫЙ КОМПОЗИТ 592

Харин Е.И., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Зеленин Е.А., Евдокимова О.В.
ПОИСК СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО НОВОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ 594

Хейн Тху Аунг, Варежкин А.В, Иванов М.В., Макаров А.О.
ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ 599

Цветкова Е.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., Назарова Л.Ю.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ИЛЬМЕНИТА 601

Чепига Л.Н., Куликов Л.М., Талаш В.Н., Аксельруд Л.Г.
НАНОСИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ИНТЕРКАЛЯТОВ ДИСЕЛЕНИДА НИОБИЯ 603

Черноножкин С.М., Викулова Е.С., Сапрыкин А.И.
ЛОКАЛЬНЫЙ И ПОСЛОЙНЫЙ ИСП-МС АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ПРОБООТБОРА 605

Чимитова О.Д., Атучин В.В., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Молокеев М.С., Базарова Ж.Г.
СЕМЕЙСТВО ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $MLn(MoO_4)_2$ (M=Tl, Rb, Ln=Pr–Eu) - СТРУКТУРА, МИКРОМОРФОЛОГИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ 607

Чинь Н.Х., Арсенов А.В., Лэ Тхи Ким Ань
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ 609

Чинь Н.Х., Патапович, М.П., Фам Уиен Тхи
СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ 611

Чуб Д.С., Гуда А.А., Мазалова В.Л.
ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОПРОВОДОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ ... 613

Чудинова Н.Н., Кузовкова А.А., Киенская К.И., Сигал К.Ю.
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОСМЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА И ОКСИДА ЦИНКА 615

Шадрин Е.О., Мурзашев А.И.
СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ БЕСКОНЕЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ХИРАЛЬНОСТИ (5,5) И (10,0) 617

Шалин А.С.
МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДОВ 619

Шалин А.С.
СЛОЙ НАНОПОР КАК ПРОСВЕТЛЯЮЩАЯ СТРУКТУРА 621

Шалин А.С., Сухов С.В.
ОПТИЧЕСКИЙ УСКОРИТЕЛЬ НАНОЧАСТИЦ 623

Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Буслаева Е.Ю., Губин С.П.
ФИКСАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА 625

Шекунова Т.О., Иванова О.С., Баранчиков Е.А.
СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ CeO_2, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЦИТРАТОМ АММОНИЯ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ 627

Широкова И.Ю., Панкова Г.А., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н., Кучук В.И.
МОНОДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ П(СТ-ВФА) - СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В БИОТЕХНОЛОГИИ 629

Шишкина Ю.А., Баглюк Г.А., Мамонова А.А., Тихонова И.Б.
РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ЛИГАТУР СИСТЕМЫ Al-Ti-C 631

Школин А.В., Стриженов Е.М., Фомкин А.А.
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 633

Школин А.В., Фомкин А.А.
НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА УЛЬТРАНАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ ОСНОВАННЫЙ НА ЯВЛЕНИИ ВОЛНОВОЙ СОРБОСТРИКЦИИ 635

Школьников Е.И., Шайтура Н.С., Власкин М.С.
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БЕМИТА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ 637

Шмакова С.С., Иевлева Е.В.
НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И МОНОИНЕРЦИОННЫХ ТЕРМОАНЕМОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ 639

Шмыткова Е.А., Левин А.Д., Ризаханов Р.Н., Казаков В.А., Соколов И.В., Сигалаев С.К.
ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 641

Шульга Н.Ю., Скрылева Е.А., Баскаков С.А., Шульга Ю.М.
РЕНТГЕНОВСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР C1S НАНОЛИСТОВ ОКСИДА ГРАФЕНА (НЛОГ) В КОМПОЗИТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИЕ НЛОГ 643

Шустов В.С., Алымов М.И., Евстратов Е.В.
КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ 645

Щемеров И.В., Анфимов И.М., Кобелева С.П., Механошин Е.В.
ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК БЕСКОНТАКТНЫМ СВЧ МЕТОДОМ 647

Щербакова Л.Г., Солонин Ю.М., Сподарик М.И., Кравчук Д.М.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СОЗДАНИИ АНОДОВ И КАТОДОВ ДЛЯ Ni-MH АККУМУЛЯТОРОВ 649

Эфрос Н.Б., Варюхин В.Н., Эфрос Б.М.
ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЦК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ 651

Ющенко О.В., Бадалян А.Ю.
ВЛИЯНИЕ СТОХАСТИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА НА РЕЖИМЫ ДВИЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ..... 653

Ющенко О.В., Жиленко Т.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАМКАХ САМООРГАНИЗАЦИИ СТОХАСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПЛАЗМА-КОНДЕНСАТ 655

Яковлева Е.Н.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА 657

Яресько П.С., Казакевич В.С., Казакевич П.В., Сараева И.Н.
НЕХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ..... 659

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

[1]Аменова А.А., [1]Толеуова А.Р., [1]Смагулов Д.У., [2]Белов Н.А.

[1]РГП на праве хозяйственного ведения Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

[2]НИТУ «МИСиС», Россия, 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4

aliya_a.a555@mail.ru, rymkul.ainagul@mail.ru, smagulov061@mail.ru, nikolay-belov@yandex.ru

Ключевые слова: технология покрытия, сплав, электроприводные центробежные насосы, свойства

Представлены результаты исследований по разработке высокоэффективной, энергосберегающей и экологически чистой технологии нанесения защитных наноструктурных покрытий на поверхность новых высокопрочных алюминиевых сплавов, которые позволяют эффективно заменить традиционные дорогостоящие конструкционные материалы (закаленную нержавеющую сталь, высокопрочный чугун) идущих для изготовления ответственных деталей оборудования на нефтедобывающих предприятиях, горнодобывающей промышленности, энергетических трубопроводах и машиностроении.

Разработана технология плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) нового поколения для создания наноструктурированного защитного керамического покрытия на поверхности ступени ЭЦН из алюминиевых сплавов и деталей бурового долота из стали 18ХН3МА-Ш [1]. Оптимизация режима получения оксидно-керамического покрытия проведена на экспериментальном сплаве системы Al-Ni-Mn-Zr, в котором эвтектика (Al)+Al_3Ni обеспечивает высокие литейные свойства, а упрочнение алюминиевой матрицы дисперсоидами Al_3Zr и Al_6Mn дает высокие механические свойства не только при комнатной, но и при повышенных температурах [2].

Для исследования влияния электролитно-плазменной обработки на упрочнение образцов детали электроцентробежного насоса была разработана опытная установка (рис. 1) [3].

Технологический процесс электролитно-плазменной обработки включает следующие операции: предварительную механическую обработку поверхности изделия требуемой формы конфигураций; подготовку электролита; электролитно-плазменной обработки; механическую обработку после электролитно-плазменной обработки. Выполнялись измерения параметров качества покрытия: толщины рабочего слоя, микротвердости.

Установлено, что электролитно-плазменная обработка позволяет получить упрочненный слой толщиной 1000…1700 мкм. Результаты измере-

ния микротвердости [2, 3] на поверхности образца после электролитно-плазменной обработки составила 7000 МПа.

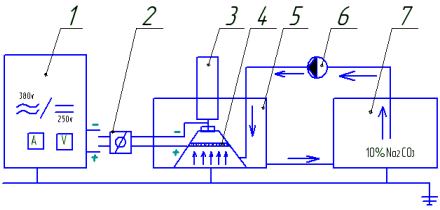


Рис. 1. Схема установки для электролитно-плазменной обработки. 1-источник питания; 2- пульт управления; 3- механизм зажима и установки заготовки;4-сопло для электролитно-плазменной обработки; 5-рабочая ванна; 6- насос; 7- резервуар для электролита

Предварительная оценка общей коррозии в водном растворе 3% NaCl + 0,3% H_2O_2 показала, что преимущество образца с покрытием по сравнению с непокрытым образцами выявляется уже через несколько часов после погружения в раствор. Дополнительная обработка образцов с ПЭО-покрытием в специальном растворе (для заполнения микропор) еще в большей степени усиливает защитные свойства.

Разработка технологии покрытия ПЭО показала, что экспериментальный сплав превосходит стандартный сплав по износостойкости при меньшей трудоемкости процесса оксидирования.

Предложены принципы оптимизации состава и структуры алюминиевых сплавов и стали 18ХН3МА-Ш, обеспечивающих получение хороших литейных и механических свойств на уровне сплавов типа AA 354.0 и AA7075 при качественном керамическом покрытии и существенно более высоких механических свойствах в отливках при повышенных температурах (до 300-400 ^{0}C). В качестве матрицы для разработки таких сплавов предлагается использовать систему Al–Cu-Mn-Zr. Предложены режимы оксидирования новых высокопрочных сплавов. Показано, что ПЭО-покрытия позволяют добиться не только высокой износостойкости, но значительно повысить коррозионную стойкость.

Литература

1. Комбаев К.К., Кылышканов М.К., Скаков М.К. Исследование влияния электролитно-плазменной обработки на структуру и износостойкость стали бурового инструмента. //Вестник КазНТУ №1 им. К.И. Сатпаева, Алматы, 2010, С. 105-111.
2. Belov N.A., Belov V.D., Alabin A.N., Mishurov S.S. Sparingly alloyed aluminium alloys of new generation, Metallurgist, 2010, P.311-316.
3. Комбаев К.К., Смагулов Д.У., Кылышканов М.К. Структурно-фазовые превращения в стали 18ХН3МА-Ш при электролитно-плазменной обработке. //Вестник, №3 (79), КазНТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, 2010., С. 199-206.

ПРОИЗВОДСТВО БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМОДИФИКАТОРОВ

Андреева А.В., Давыдова Н.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН,
677007, г. Якутск, ул. Автодорожная, 20
aita1973@mail.ru

Ключевые слова: наномодификаторы, механоактивация, вода затворения, процесс гидратации

Современное производство и строительных растворов ориентировано на применение модифицированных составов. Анализ технической и патентной литературы показал, что наряду с широким применением суперпластификаторов в производстве бетонов используются тонкомолотые дисперсные наполнители. Введение в цементные системы тонкодисперсных модификаторов – наполнителей реологических условий для получения структуры твердения [1]. Наиболее целесообразным в этом случае является использование модификаторов, параметры кристаллических ячеек которых соизмеримы с аналогичными параметрами гидратных фаз цементных систем.

В настоящее время перспективу создания новых и интенсификацию существующих технологий бетонов связывают с разработкой эффективных методов предварительной механоактивации ингредиентов композиционного материала. Результаты ранее проведенных исследований по влиянию органоминеральных наполнителей (цеолит, сапропель, глина, уголь) на прочностные характеристики цементного камня показали, что мелкодисперсные наполнители, полученные механоактивацией, обеспечивают получение бетонов с улучшенными свойствами. Так, при введении 10 масс. % механоактивированных цеолита и глины прочность цементного камня повышается на 35-17 % соответственно. Это дает основание, что есть принципиальная возможность повышения прочностных характеристик бетона путем введения нанодобавок различных генетических типов, преимущественно алюмосиликатного состава, родственного с цементным вяжущим.

В качестве наномодификатора в работе предлагается использовать анортит $Ca_2Al_2Si_2O_8$, полученный в планетарной мельнице АГО-3 при отжиге до 1000 °С в течение 10 мин. (ИХТТиМ СО РАН г. Новосибирск). В качестве исходного сырья для производства материалов был выбран портландцемент 400-Д20 Мохсоголлохского месторождения Республики Саха (Якутия), производства ОАО ПО «Якутцемент», который обладает 26,5 МПа (кгс-кв.см) активностью при пропаривании (средняя за месяц), 2 группой эффективности при пропаривании, 27 % густотой цементного теста, без признаков ложного схватывания, менее 370 Бк/кг удельной эффективной активностью естественных радионуклидов. В качестве наполнителя был выбран речной песок местности Шестаковка Республики Саха (Якутия), который обладает 1,55 г/см^3

насыпной плотностью, 0,51 % исходной влажностью, модулем крупности 0,98 %.

Были изготовлены образцы размером 100х100 мм с составом: цемент – 37 масс. %, песок – 48 масс. % и вода – 15 масс. %. Содержание анортита варьировалось от 0,005 до 1 масс. % от содержания цемента, при этом модификатор вводился в воду затворения. Исследовалась зависимость прочности при сжатии образцов от количества вводимого наномодификатора и времени твердения (3,7 и 28 суток).

Установлен рост прочности при сжатии образцов от времени твердения, максимальные значения наблюдается у образцов в проектном 28-суточном возрасте. При увеличении количества вводимого наномодификатора в бетонную смесь до 0,01 масс. % наблюдается рост прочности при сжатии образцов, дальнейшее увеличение количества вводимого модификатора снижает показатели прочности при сжатии. Вероятно, чрезмерно высокая дозировка наномодификатора приводит к «отравлению» системы и, как следствие, к значительному замедлению процессов гидратации и твердения.

Установлено, что при введении в бетон неавтоклавного твердения нанодисперсной добавки анортит в количестве 0,01 масс. % от веса цемента прочность бетона в проектном возрасте увеличивается до 1,5 раз. повышение прочности бетона происходит за счет ускорения кристаллизационных процессов на затравках из нанодисперсных частиц анортита, который в химическом отношении является родственным материалом с компонентами цемента [2]. Таким образом, показана принципиальная возможность использования нанодобавок алюмосиликатного состава для повышения прочности цементного камня.

Литература

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев; Рос. акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т хим. тв. тела и механохимии. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 155 с.
2. Оценка качества строительных материалов: Учебное пособие / К.Н. Попов, М. Б. Каддо, О.В. Кульков – М.: Изд-во АСВ, 1999. – 240 стр. с илл.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $PbZr_{1-X}Ti_XO_3$

Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П.

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194
futur6@mail.ru

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диаграмма состояний

Принимая во внимание, что система $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС) остается и по сей день уникальной и практически значимой актуальным представляется проведение исследований, направленных на установление закономерностей формирования ее кристаллической структуры и электрофизических свойств.

Целью работы явилось установление диаграммы состояний системы и особенностей электрофизических свойств ее твердых растворов (ТР), полученных керамическим методом.

Установлено, что диаграмме состояний системы ЦТС, помимо известных ранее, свойственны особенности, обусловленные реальной структурой (дефектной ситуацией, связанной, во многом, с переменной валентностью ионов Ti и, как следствие, с образованием, накоплением, упорядочением точечных дефектов – кислородных вакансий и исключением их кристаллографическим сдвигом):

На рис. 1 и в таблице указаны концентрационные интервалы кристаллизации однофазных ТР, областей сосуществования фазовых состояний, морфотропных областей (фазы: Р-ромбическая, Рэ- ромбоэдрические, Т- тетрагональные, ПСК- псевдокубические). На рис. 2 показана полная фазовая *x*-Т-диаграмма реальных ТР системы ЦТС.

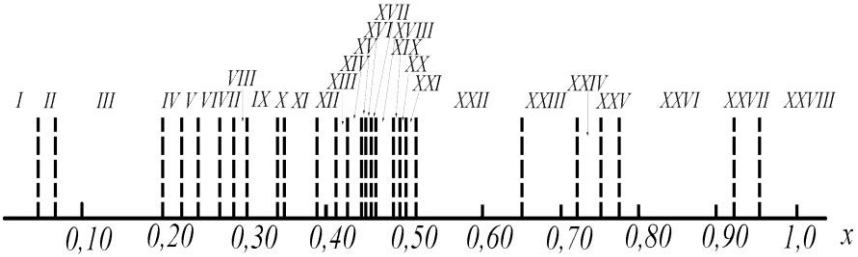


Рис. 1. Фазовая *x*-Т- диаграмма реальных ТР системы $PbZr_{1-x}TixO_3$ в концентрационном интервале $0.0 \leq x \leq 1.0$ (изотермический разрез $T=25^0C$)

Поля гомогенности реальных ТР системы содержат линии межфазных границ нового типа, свидетельствующие о преобладающих в ромбоэдрической области внутрифазовых превращениях, проявляющихся в наличии двух и более значений параметров ячейки (при сохранении глобальной симметрии

кристаллической решетки) и обусловливающих размытие сегнето - параэлектрических переходов и, по мере увеличения содержания титаната свинца, диэлектрическую дисперсию и релаксацию, а также немонотонные концентрационные зависимости электрофизических параметров.

Области	Фазовый состав	Концентрационный интервал	Области	Симметрия	Концентрационный интервал
I	P	$0 \le x \le 0.04$	XV	$Рэ_7$	$0.44 < x \le 0.445$
II	$P+Рэ_1$	$0.04 < x \le 0.065$	XVI	$Рэ_7+Пск_1$	$0.445 < x \le 0.45$
III	$Рэ_1$	$0.065 < x \le 0.20$	XVII	$Рэ_7+Пск_1+Пск_2$	$0.45 < x \le 0.455$
IV	$Рэ_1+Рэ_2$	$0.20 < x \le 0.22$	XVIII	$Рэ_7+Пск_1+Пск_2+T_1$	$0.455 < x \le 0.48$
V	$Рэ_2$	$0.22 < x \le 0.24$	XIX	$Пск_2 + T_1$	$0.48 < x \le 0.49$
VI	$Рэ_2+Рэ_3$	$0.24 < x \le 0.26$	XX	T_1	$0.49 < x \le 0.50$
VII	$Рэ_3$	$0.26 < x \le 0.28$	XXI	T_1+T_2	$0.50 < x \le 0.515$
VIII	$Рэ_3+Рэ_4$	$0.28 < x \le 0.30$	XXII	T_2	$0.515 < x \le 0.65$
IX	$Рэ_4$	$0.30 < x \le 0.34$	XXIII	T_2+T_3	$0.65 < x \le 0.725$
X	$Рэ_4+Рэ_5$	$0.34 < x \le 0.35$	XXIV	T_3	$0.725 < x \le 0.75$
XI	$Рэ_5$	$0.35 < x \le 0.39$	XXV	T_3+T_4	$0.75 < x \le 0.775$
XII	$Рэ_5+Рэ_6$	$0.39 < x \le 0.41$	XXVI	T_4	$0.775 < x \le 0.925$
XIII	$Рэ_6$	$0.41 < x \le 0.425$	XXVII	T_4+T_5	$0.925 < x \le 0.95$
XIV	$Рэ_6+Рэ_7$	$0.425 < x \le 0.44$	XXVIII	T_5	$0.95 < x \le 1.00$



Рис. 2. Полная фазовая *x*-T- диаграмма реальных ТР системы ЦТС

Работа выполнена при финансовой поддержки ГК № 16.513.11.3032.

ИЗУЧЕНИЕ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПОДВИЖНЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

Аникеева Г.М., Смолин А.Ю.

НИ Томский государственный университет, 634050
anikeeva@ispms.ru

Ключевые слова: упрочняющие покрытия, наноиндентирование, компьютерное моделирование, метод подвижных клеточных автоматов

В современном мире активно развиваются нанотехнологии, они проникли уже практически во все сферы промышленности: цифровая техника использует нанодетали, в качестве новых функциональных материалов изготавливаются наноплёнки, наноструктурные металлы, нанокомпозиты и др. Одной из главных областей применения наноматериалов является создание имплантов и протезов из биосовместимых материалов. Новые материалы требуют развития соответствующих средств по изучению их физико-механических свойств. Как известно, свойства материала на наноуровне заметно отличаются от свойств на макро- и микроуровнях.

Современным способом исследования свойств нанообъектов является метод наноиндентирования [1]. Процесс наноиндентирования широко изучается не только экспериментальными методами, но также и с помощью компьютерного моделирования, которое позволяет как значительно сэкономить денежные ресурсы при проведении исследовательских работ, так и существенно расширить понимание сущности явлений, протекающих на столь малых масштабах. Одним из новых методов компьютерного моделирования, занимающих промежуточное положение между макро- и микроуровнями, является метод подвижных клеточных автоматов (ПКА) [2]. Его применению к задачам наноиндентирования и посвящена данная работа.

В рамках метода ПКА материал рассматривается как набор дискретных элементов, взаимодействующих по определенным правилам. Математическая постановка задачи методом ПКА представляет собой задачу Коши для системы уравнений движения Ньютона-Эйлера, описывающих пространственное перемещение и вращение всех взаимодействующих элементов [2]. Для решения поставленных в работе задач, силы и моменты, действующие между автоматами, записаны с учётом реализации модели упруго-идеальнопластической среды.

Важной количественной характеристикой процесса наноиндентирования [1] является зависимость силы P, действующей на индентор, от глубины вдавливания h. Построенная по результатам моделирования кривая для процесса наноиндентирования покрытия (MuBiNaF) с титановой подложкой представлена на рисунке 2. Диаграмма, изображенная ниже, дает нам пред-

ставления о зависимости силы вдавливания от глубины внедрения индентора на двух этапах: приложения нагрузки и разгрузки.

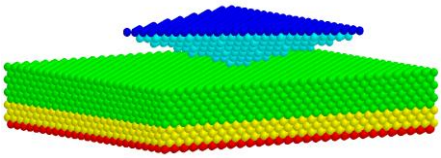


Рис. 1. Модель нагружения индентором Берковича покрытия с титановой подложкой, заполненная автоматами

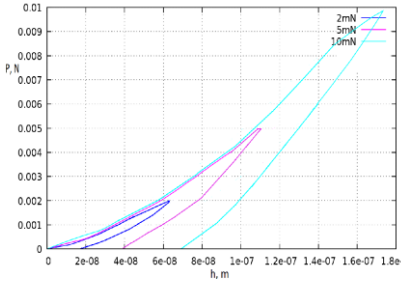


Рис. 2. P-h диаграмма процесса наноиндентирования образцов материала покрытия (MuBiNaFe) для трех значений силы вдавливания (2 мН, 5 мН, 10 мН)

Таким образом, моделирование методом подвижных клеточных автоматов представляется перспективным для исследования физико-механических характеристик материала средствами наноиндентирования. В первую очередь это связано с возможностью данного метода моделировать разрушение тонких плёнок и покрытий.

Литература

1. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 22 с.
2. Псахье С.Г., Остермайер Г.П., Дмитриев А.И., Шилько Е.В., Смолин А.Ю., Коростелев С.Ю. Метод подвижных клеточных автоматов как новое новое направление дискретной вычислительной механики. I. Теоретическое описание // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3, № 2. С. 5–13.

АНАЛИЗ ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК

Арзуманян А.В.,[1] Фирстова В.В.,[2] Герасимов В.Н.,[2] Терентьев А.О.,[1] Фастов С.А.[3]

[1] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, SECRETARY@ioc.ac.ru

[2] ФБУН ГНЦ Прикладной микробиологии и биотехнологии, Оболенск, info@obolensk.org

[3] ЗАО «Нанотехнологии и инновации», Зеленоград, fastyxi@mail.ru

Арзуманян А.В. – arzumanyanash@mail.ru

Ключевые слова: алюмосиликатные нанотрубки, каолинит, наноматериалы, антипаразитарные, противомикробные

Алюмосиликатные нанотрубки рассматриваются как новый класс носителей биологически активных веществ для использования в медицине. В работе показано, что ряд алюмосиликатных нанотрубок обладает низкой цитотоксичностью которая, вероятно, обусловлена их геометрией, строением и составом. На основании результатов можно полагать, что получен перспективный для конструирования лекарственных средств наноразмерный материал.

Биосовместимость алюмосиликатных нанотрубок является одним из главных факторов, определяющих возможность применения в медицине. Несмотря на значительное число работ посвященным изучению их свойств, цитотоксичность нанотрубок остается практически не изученной.

Алюмосиликатные нанотрубки типов ANT-EP/9 и ANT-EP/11 произведены согласно ТУ 57 2920-001-17527415-12, которые распространяются на каолин трубчатый обогащённый родственный по своему составу минералу каолинит (Al_2O_3•$2SiO_2$•$2H_2O$).

Препараты ANT-EP/9 и ANT-EP/11 готовили в дистиллированной воде (100мкг/мл).

Цитотоксичность алюмосиликатных нанотрубок в отношении первичных и перевиваемых клеточных линий оценивали в МТТ-тесте. По данным МТТ-теста культивирование спленоцитов в течение 24ч в присутствии ANT-EP/9 в концентрации 10000 мкг/мл приводило к снижению количества жизнеспособных клеток до 89,5 ± 5,65 % (Рис. 4).. При добавлении ANT-EP/9 к клеточной культуре в концентрации 1000 мкг/мл и 100 мкг/мл – процент жизнеспособных спленоцитов достоверно не изменился и составил 98,45 ± 1,32 % и 94,7 ± 2,65 %, соответственно. Проявление цитотоксичности ANT-EP/9 в отношении перитонеальных макрофагов мышей и мышиной макрофагоподобной клеточной линии J774 коррелировали: ANT-EP/9 в концентрации

10000 мкг/мл снижали жизнеспособность клеток до 80,9 ± 5,12 % и 84,38 ± 5,95 %, а при концентрационной нагрузке ANT-EP/9 1000 мкг/мл или 100 мкг/мл цитотоксического эффекта не отмечалось. По всей видимости, подобно мышиным фагоцитам, влияние ANT-EP/9 *in vitro* на фагоциты человека будет коррелировать с экспериментальными данными, полученными на человеческой моноцитоподобной клеточной линии THP-1: снижение жизнеспособности клеток до 84,4 ± 7,65 % при концентрационной нагрузке ANT-EP/9 10000 мкг/мл, и отсутствие цитотоксического эффекта при концентрациях ANT-EP/9 1000 мкг/мл или 100 мкг/мл.

Алюмосиликатные нанотрубки ANT-EP/11 не проявляли цитотоксического воздействия на спленоциты, перитонеальные макрофаги и клеточную линию J774 *in vitro*. Моноцитоподобная человеческая клеточная линия THP-1 оказалась чувствительной к воздействию ANT-EP/11 и снизила жизнеспособность до 84 ± 8,12 % - при культивировании с ANT-EP/11 в концентрации 10000 мкг/мл, до 80,54 ± 9,72 % - в концентрации 1000 мкг/мл и до 96,37 ± 3,37 % - в концентрации ANT-EP/11 100 мкг/мл.

Работа выполнена в рамках государственного контракта №16.513.11.3108 по теме: «Разработка методов получения комплексов наноматериалов (наноконтейнеров) и биологически активных веществ с целью создания антипаразитарных, противомикробных и антимикотических препаратов нового класса».

ТЕОРЕТИКО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ И КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА (II)

Астахов А.А.[1)], Сташ А.И.[2)], Цирельсон В.Г.[1)]

1) Российский химико-технологический Университет им. Д. И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9

2) Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 105064 г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6

andreyastahoff@yandex.ru, astas@yandex.ru, vtsirelson@yandex.ru

Ключевые слова: электронное строение, теория функционала плотности, информационная энтропия, информация Фишера, квантово-топологическая теория

Анализируются особенности изменения электронного строения при фазовом переходе кристалла монооксида кобальта CoO из высокотемпературной (кубической) модификации в низкотемпературную (тетрагональную). Используется функция электронной плотности, восстановленная в рамках мультипольной модели Хансена-Коппенса из γ-дифракционных данных[1], измеренных на монокристаллических образцах CoO(II) при 305 К и 10 К. Для анализа применена квантово-топологическая теория Бейдера и комбинация информационной теории и теории функционала плотности. Используя функцию электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, нормированную на число электронов элементарной ячейки кристалла *N*, мы определили локальную энтропию Шеннона

$$s(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{N}\ln\frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \qquad (1)$$

и локальную информацию Фишера

$$i(\mathbf{r}) = \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})\cdot\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}. \qquad (2)$$

Последняя с точностью до множителя совпадает с энергией стерического отталкивания электронов, т. е. отражает взаимное влияние атомов, обладающих пространственными размерами. Функции (1) и (2) применены как дескрипторы локальной пространственной однородности и структурированности электронной плотности. Помимо этого, мы анализировали локальную энтропию химического связывания[2]

$$s_b(\mathbf{r}) = s_{prom}(\mathbf{r}) - s(\mathbf{r}), \qquad (3)$$

[1] W. Jauch, M. Reehuis. *Phys. Rev*. **2002**, B65, 125111

[2] V. G. Tsirelson, A. Nagy // J. Phyz. Chem. A **2009.** V. 113. No. 31. P. 9022.

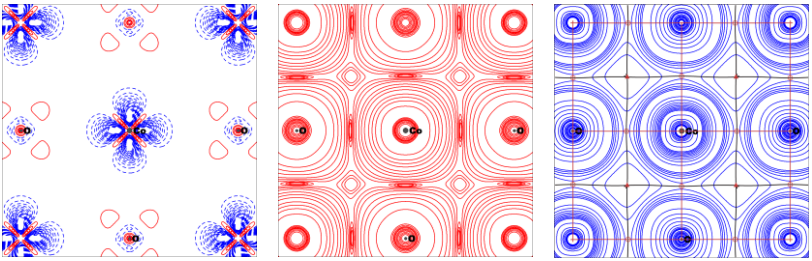
введенную на основе информационной энтропии Вигнера-Парра

$$s(\mathbf{r}) = \frac{3}{2} k\rho(\mathbf{r}) \ln \frac{t(\mathbf{r})}{t_{TF}(\mathbf{r})} + const \qquad (4)$$

($s_{prom}(\mathbf{r})$ – энтропия промолекулы или прокристалла). Функция $s_b(\mathbf{r})$ есть мера отклонения электронного газа от однородности, выражаемая через $t(\mathbf{r})$ – плотность кинетической энергии электронов и $t_{TF}(\mathbf{r})$ – плотность кинетической энергии по Томасу-Ферми (k – постоянная Больцмана). Локальная энтропия связывания $s_b(\mathbf{r})$ выявляет особенности электронного строения и химической связи в молекулах и кристаллах.

В результате из эксперимента восстановлены распределения энтропии Шеннона, информации Фишера и энтропии связывания в кристалле CoO. Рассчитаны карты деформационной электронной плотности и лапласиана ЭП. Сравнительный анализ совокупности этих данных позволил установить особенности электронного строения и химической связи в кубической и тетрагональной модификациях кристалла CoO, которые будут представлены в докладе.

Расчеты выполнены с помощью специализированной компьютерной программы WinXPRO[3]. Работа поддержана РФФИ, грант 10-03-00611-а.



а) ***б)*** ***в)***

а) Плотность энтропии связывания. Изолинии проведены от -1,5 а. е. до 1,2 а. е. с шагом 0,1 а. е. Положительные значения обозначены красным цветом, отрицательные – синим. ***б)*** Плотность информации Фишера. Значения изолиний $2,4,8 \cdot 10^n$ а. е. ($-3 \le n \le 3$). ***в)*** Локальная энтропия Шеннона. Изолинии проведены от 0 до 0,01 с шагом 0,001; от 0,01 до 0,1 с шагом 0,01; от 0,1 до 0,4 с шагом 0,15 а.е. Красные линии – линии связей; критические точки (3,-1) ЭП отмечены красными кружками на линиях связи; точки типа (3,+1) – треугольниками

[3] A. I. Stash, V. G. Tsirelson // Crystallography Reports. **2005.** V. 50. No. 2. P. 177.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Атаманюк И.Н, Виткина Д.Е., Школьников Е.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2
Atamanyuk_irina@mail.ru

Ключевые слова: углеродные материалы, пористость, метод лимитированного испарения

С ростом потребления энергии актуальным является совершенствование старых и поиск новых экологически чистых источников энергии. В наше время всё большее распространение находят электрохимические источники и накопители энергии. Одним из них является суперконденсатор. При изготовлении электродов суперконденсаторов используются различные углеродные материалы с высокой удельной поверхностью: углеродная ткань, активированные угли и др. В настоящей работе исследовалась углеродная ткань УВИС-Т-0,4 , которая входит в состав импульсного суперконденсатора с серной кислотой в качестве электролита.

По электрохимическим характеристикам она показала хорошие результаты. Это может быть связано с наличием объема микропор, в которые проникают молекулы серной кислоты, образуя двойной электрический слой.

В данной работе помимо углеродной ткани были исследованы и другие типы углеродных материалов: углеродная сажа, активированный уголь. Исследования проводились методом лимитированного испарения с использованием бензола и воды в качестве адсорбатов. При исследовании образцов с помощью адсорбата - бензола не удается идентифицировать поры радиусом меньше 7 А. Однако остаточный объем адсорбата при десобции дает основание судить об их существовании. Использование воды в качестве адсорбата позволило получить распределение микропор по размерам в явном виде (от 4 А).

Остаточный объем бензола является следствием «шероховатости» поверхности углеродного материала, на котором вследствие дефектов поверхности создаются центры с повышенной адсорбционной энергией. Молекулы бензола удерживаются на поверхности адсорбента и не десорбируются при относительном давлении равном соответствующему радиусу пор. По отношению же к воде углеродная поверхность является относительно гидрофобной и молекулы легко десорбиуются с ее поверхности.

Были получены кривые распределения пор по размерам на углеродной ткани УВИС-Т-0,4. По этим данным можно определить соотношение размеров пор и занимаемого ими объема.

Объем микропор ,V=0,4 см^3/г, сосредоточен в порах, размером радиуса от 4-10 А. Объем мезопор,V=0,25 см^3/г, в порах от 10 до 500А.

Суммарный объем пор, V=0,82 см^3/г, включает в основном микро- и мезопоры. Вклад макропор незначителен. Хорошая корреляция кривых бензола и воды дает возможность увидеть распределение в широком диапазоне микро- и мезопор.

Доступный нам метод лимитированного испарения позволяет тонко исследовать структуру. Это облегчает подбор пористых материалов с определенной структурой и свойствами.

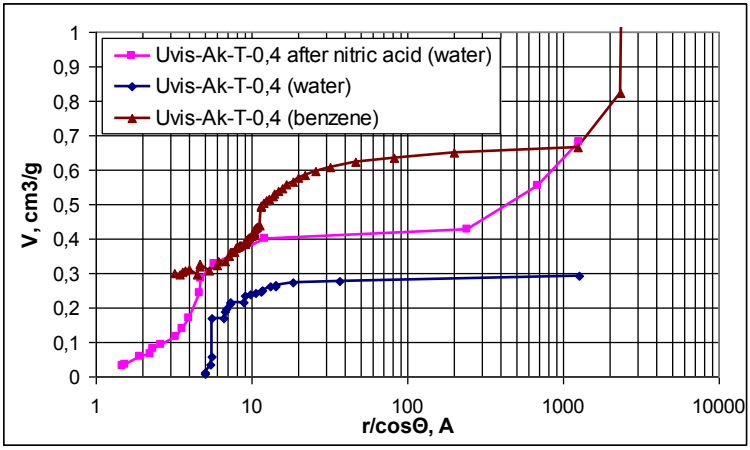


Рис. 1. Распределение пор по размерам

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В МИКРОКАПЛЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ

Афанасьев А.В., Лебедев-Степанов П.В.

Национальный Исследовательский Ядерный Университет МИФИ
fonya77@mail.ru
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук
petrls@mail.ru

Широта области применения материалов, полученных методом самосборки ансамблей наночастиц из раствора, связана с их уникальными физико-химическими свойствами. Это класс материалов, находящих все большее применение в таких устройствах как оптические хемосенсоры, фотовольтаические батареи, органические светодиоды и фотонно-кристаллические материалы, в мембранных технологиях, медицине и др. Поэтому разработка методов получения упорядоченных массивов наночастиц представляет большой практический интерес.

Одним из эффективных методов расчета процессов самосборки является метод диссипативной динамики частиц, развитой для испаряющейся микрокапли коллоидного раствора. В работе предпринято компьютерное исследование условий формирования упорядоченных массивов наночастиц на основе физической модели, где главной движущей силой, инициирующей процесс упорядочения, является испарение растворителя в атмосферу и связанное с этим изменение объема системы, которое проявляется в том, что границы капли, на которых действуют капиллярные силы, смещаются и приводят в движение раствор в объеме капли. Динамика высыхания капли определяется внешними условиями — температурой и давлением паров растворителя в окружающей среде.

В компьютерной программе, реализующей физическую модель, процедура расчета начинается с генерации стартового распределения частиц внутри капли с приблизительно однородно распределенной по объему средней концентрацией частиц в растворе. Далее производится пошаговое вычисление траектории ансамбля от исходного положения к финальному. После установления начального (равномерного по объему капли) распределения частиц запускается алгоритм пошагового интегрирования уравнений движения каждой частицы [1-2].

Задачей моделирования было определение оптимальных параметров, при которых получается образец с наиболее упорядоченной структурой. Для этого последовательно изменялись следующие величины: количество частиц, угол равновесный, угол оттекания и шероховатость поверхности. Один из

наиболее интересных достигнутых при моделировании результатов – получение массивов наночастиц с доменной структурой показан на рис. 1.

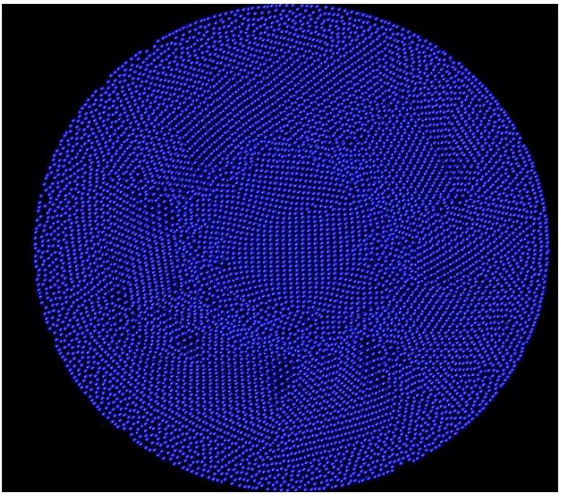


Рис. 1. Плотноупокованная доменная структура, полученная при самосборке

В результате были сделаны выводы, что упорядоченные массивы наночастиц могут быть получены в процессе самосборки в результате оптимального взаимодействия двух основных факторов: капиллярных сил, которые по мере высыхания капли собирают частицы на подложке и сил отталкивания между частицами, которые этому противодействуют. Равномерное заполнение подложки может быть достигнуто при ограничении действия радиальных потоков компенсационной природы, что может быть достигнуто варьированием угла оттекания, шероховатости подложки и адгезии частиц.

Литература

1. Лебедев-*Степанов П.В., Кадушников Р.М., Молчанов С.П., Рубин Н.И., Штуркин Н.А., Алфимов М.В.* Моделирование самосборки ансамблей микро- и наночастиц в испаряющейся микрокапле раствора. Российские нанотехнологии №1-2, 2011.
2. *Andreeva L.V., Koshkin A.V., Lebedev-Stepanov P.V., Petrov A.N., Alfimov M.V.* Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. V. 300, pp 300–306, 2007.

СПОНТАННОЕ ВОЗНИКНОВЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ашиккалиева К.Х.

Оренбургский государственный университет,
460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13
kuralai1986@mail.ru

Ключевые слова: монокристаллический кремний, лазерное излучение, периодические структуры

Монокристаллический кремний (МК) – востребованный и наиболее изученный полупроводниковый материал современной микроэлектроники. В настоящее время в связи со стремительной миниатюризацией элементов микро- и оптоэлектроники усилия исследователей направлены на разработку новых способов формирования микро- и наноструктур кремния для возможности создания на их основе перспективных устройств микро- и оптоэлектроники, фотовольтаики

Одним из способов структурирования МК является метод лазерного облучения, основанный на самоорганизации поверхности кремния и возникновении спонтанно упорядоченных структур [1-3]. Метод лазерного облучения отличается высокой точностью и локальностью воздействия, обеспечивает высокие температуры и скорости «нагрева-охлаждения», позволяет обрабатывать материал с минимальным термическим разрушением. Лазерный метод может выступать альтернативой трудоемким и дорогостоящим проекционным методам литографии. Самоформирующиеся под действием лазерного облучения кремниевые микро- и наноструктуры имеют широкие перспективы использования, однако должного применения пока не получили, поскольку не до конца изучены условия их возникновения. В связи с этим, актуальными являются исследования, направленные на изучение особенностей взаимодействия лазерного излучения с поверхностью кремния, условий самопроизвольного возникновения упорядоченных структур и возможности управления параметрами данных структур.

Цель настоящей работы – выявить спонтанно упорядоченные модификации поверхности монокристаллического кремния при импульсном лазерном воздействии.

Монокристаллический полупроводниковый кремний ориентации (111) облучали импульсным излучением твердотельного лазера. Количество импульсов варьировали от 1000 до 6500. Облучение проводили на воздухе при нормальных условиях. После облучения образцы исследовали методами оптической микроскопии.

Выявлено, что лазерная обработка в 1000 – 3000 импульсов не приводит к оплавлению поверхности кремния. С увеличением количества импуль-

сов в расплаве кремния происходит формирование периодических структур, представляющих собой трехгранные пирамидальные островки. Так, при 5500 - 6000 импульсов в расплаве кремния обнаружены как обособленные пирамиды, так и «колонии» пирамидальных структур (рис.1).

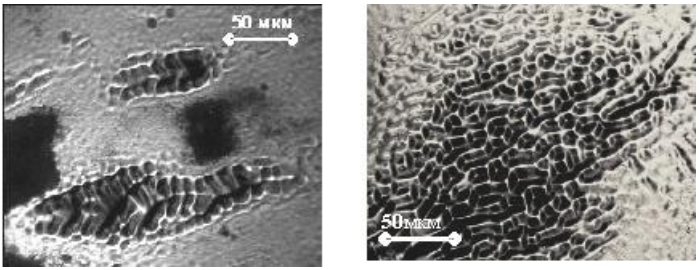


Рис. 1. Пирамидальные структуры на поверхности кремния при 5500-6000 лазерных импульсах

Однако площадь таких скоплений невелика, пирамидальные островки неоднородны по размерам и форме. С увеличением числа импульсов до 6500 увеличивается площадь пирамидальных скоплений. Пирамидальные островки имеют более равномерное пространственное распределение и практически полностью заполняют поверхность зоны облучения.

Таким образом, показана возможность формирования спонтанно упорядоченных структур на поверхности МК под действием лазерного излучения. Выявлено, что формирующиеся структуры чувствительны к параметрам лазерной обработки. Данный метод при подборе конкретных экспериментальных условий может быть использован для структурирования кремниевых подложек в микроэлектронике.

Литература

1. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал наноэлектроники. Москва: Техносфера, 2007. 352с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 416 с.
3. Фам Куанг Тунг. Метод формирования регулярной матрицы нанокластеров кремния в системе кремний-диоксид кремния для элементов и устройств вычислительной техники: автореф. дис. канд. тех. наук. С-Пб, 2009. 22 с.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОСТАВ ДЛЯ РЕМОНТА ПОДВОДНЫХ ПЕРЕХОДОВ ГАЗО-НЕФТЕПРОДУКТОПРОВОДОВ

Баль М.Б., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И.

ОАО «НПО Стеклопластик»
Московская обл., Солнечногорский район, р.п. Андреевка
kompozit@npo-stekloplastic.ru
Ключевые слова: нанокомпозит, эпоксиуретан, наноглина

Современный уровень техники позволяет в короткие сроки и без остановки транспортировки продуктов упрочнить обнаруженные дефектные участки трубопроводов, предварительно временно понизив давление транспортируемой среды.

Известно, что для устранения обнаруженных дефектов упрочняющая защита, как правило, содержит бандажные пояса либо из металлических полумуфт, либо из армированного композиционного материала.

Проблема создания полимерной композиции отверждающейся в жестких условиях (t≈4°C) и имеющие высокие показатели адгезии к металлу может быть решена при использовании высокопрочных и высокореакционноспособных полимерных систем, в которых к химическому взаимодействию функциональных групп смолы и отвердителя добавляется межмолекулярное взаимодействие (ММВ) за счет сил физической природы, причем ММВ тем сильнее, чем больше в составе композиций высокополярных групп. К таким полимерным системам относятся эпоксиуретановые композиции, однако и их свойства далеки от требуемых, а традиционные подходы к оптимизации их структуры и свойств уже практически исчерпаны.

В настоящее время наиболее перспективным направлением в полимерном материаловедении является получение новейшего типа функциональных материалов, называемых нанокомпозитами. Создание полимерных нанокомпозитов с силикатными наполнителями позволяет придать полимерам новые эксплуатационные свойства при их малом содержании.

В результате проведенной по заказу ОАО «ГАЗПРОМ» работы для метода с использованием металлических полумуфт, который применяется при ремонте как подземных, так и подводных трубопроводов разработан эпоксиуретановый полимерный ремонтный состав, модифицированный наноматериалами. Полимерный состав включает в себя смесь наноматериалов силикатного типа: органоглину и наноразмерный диоксид кремния Таркосил Т-20.

Введение наноматериалов позволило значительно увеличить характеристики композиции: адгезионную прочность, прочность при сжатии и практически свести к нулю усадку. В частности наномодификация состава привела к увеличению разрушающего напряжения при сжатии на 30%, а адгезии к металлу на 40%.

В результате проведенных исследований также было установлено, что введение в полимерную композицию нанопорошка диоксида кремния Таркосил Т-20 позволяет снизить первоначальную вязкость состава при сохранении его тиксотропных свойств.

Была отработана технология закачки разработанной полимерной композиции в межтрубное пространство с помощью специального оборудования: установки «Синтез» и масляного насоса высокого давления.

Разработана и оформлена необходимая техническая документация на разработанный ремонтный состав марки РЭПМОС.

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

Барковская О.А., Кудашев С.В.

Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, проспект Ленина, 28, kudashev-sv@yandex.ru

Ключевые слова: наноматериалы, полимеры, полифторированные соединения, отходы производства

Полифторированные спирты-теломеры типа $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации n=2÷5 являются побочными продуктами промышленного производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 (n=1), который используется в качестве универсального растворителя при производстве деталей микросхем, материнских плат и микропроцессоров в компьютерной, вычислительной технике, а также микро- и наноэнергетике.

Общая схема промышленного синтеза 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 и образования теломерных отходов имеет вид:

$$nCF_2=CF_2 + CH_3OH \rightarrow H(CF_2CF_2)_nCH_2OH,$$

где n=1 – основной продукт промышленного производства;
n=2÷5 – побочные продукты (отходы производства).

В связи с чем, модификация полифторированными спиртами-теломерами высокодисперсного слоистого алюмосиликата Na^+-монтмориллонита, способного в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и длиной 20-250 нм, с целью последующего его использования в качестве «носителя» полифторированных групп – вызывает несомненный интерес.

Разработана технология физико-химического синтеза нанокомпозитов на основе отходов производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 и Na^+-монтмориллонита, позволяющая в условиях ультразвукового диспергирования получать наноматериалы с предельным содержанием спиртов-теломеров до 44,0 % масс.

Разработанные нанокомпозиты были испытаны в качестве сухих смазочных наноматериалов, способных эксплуатироваться в условиях динамично изменяющихся нагрузок. Трибологические испытания были проведены на машине трения И47К54 между двумя металлическими контртелами (сталь 3Х13). Условия испытаний были следующими: удельная нагрузка 0,5 МПа, скорость – постепенное повышение начиная с 0,5 до 2 м/с, нагрузка – 0,5 МПа, время эксперимента – 1 ч, расход смазочного наноматериала составлял

не более 10^{-2} % масс. Температура в зоне трения измерялась термопарой в металлическом контртеле на расстоянии ≈ 1 мм от поверхности трения.

Структурные исследования нанокомпозитов ММТ-ПФС были проведены методом малоуглового рентгеновского рассеяния при синхротронном излучении на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт»). Измерения дифрактограмм проводили в геометрии пропускания (метод Дебая-Шеррера), длина волны составляла 1,04 Å. В качестве калибранта угловой шкалы использовался бегенат серебра (d_{001}=58,38 Å).

Техническим результатом использования полифторалкильных органоминеральных комплексов являются высокие трибологические свойства и надежность работы заявляемого антифрикционного твердого смазочного материала с максимальной длиной перфторуглеродной цепи при различной продолжительности и высоких скоростях трения. Особенно низкое значение коэффициента трения образцов Na^+-монтмориллонита, модифицированного полифторированными спиртами (n = 4 и 5) связано с формированием особенно тонкого поверхностного полифторалкильного органофильного слоя, обогащенного большим числом (CF_2CF_2)-групп, играющих основную роль в трении, а также влиянием полифторалкильной органофильной упаковки в приповерхностных слоях в кристаллической структуре наноматериала путем их поэтапного истирания в процессе трения.

Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции на малых углах рассеяния, свидетельствует о том, что упорядоченных слоистых систем с фиксированным межслоевым расстоянием в случае синтезированных наноматериалов не формируется, а наблюдается образование нанокомпозитов с явным смешаннослойным характером, который наиболее проявляется для Na^+-монтмориллонита, модифицированного спиртами с «четной» степенью теломеризации.

Таким образом, теломерные отходы промышленного производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 могут быть использованы для получения нанокомпозиционных материалов, способных найти применение в трибологии, энергетике, в сфере твердотельной электроники и других областях науки и техники.

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., профессору Краснову А.П. (Институт элементоорганических соединений имени Несмеянова А.Н.) и Зубавичусу Я.В. (НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в проведении и интерпретации результатов исследований.

АДСОРБЦИЯ И ДЕГРАДАЦИЯ ФЕРРОИНА ФОТОКАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ TiO_2

Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Мурманская обл., г. Апатиты Академгородок 26 а
belikov@chemy.kolasc.net.ru

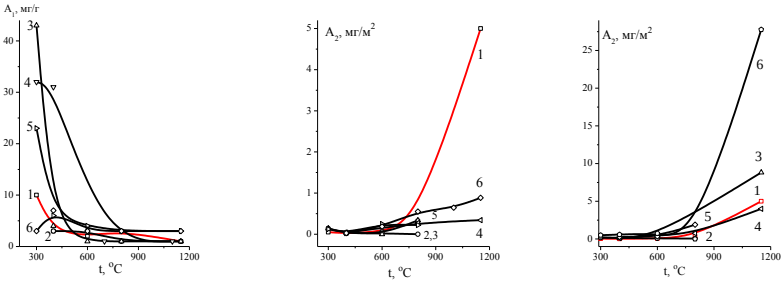
Ключевые слова: F-, W- и Nb-модифицированный TiO_2, адсорбция, фотокатализ, спектральный диапазон

Разработаны фотокатализаторы (ФК) с расширенным спектральным диапазоном фотоактивности на основе TiO_2, модифицированного в процессе совместного гидролиза прекурсоров катионами Fe^{3+}, Nb^{5+} и W^{6+} в диапазоне концентраций (0.5÷60 мас.%), охарактеризованные методами РФА, БЭТ, термического анализа и SEM-микроскопии. В зависимости от условий термообработки (80-1150^{o}C), нанокомпозиты содержат TiO_2 (аморфный, анатаз или рутил), модифицированный катионами Fe^{3+}, Nb^{5+} или W^{6+}, и простые (Fe_2O_3, WO_3) или сложные (псевдобрукит $FeTiO_5$ или $TiNb_2O_5$) оксиды, модифицированные в свою очередь катионами Ti^{4+}, что усиливает их полупроводниковые свойства и расширяет спектральный интервал фотокаталитической активности (ФКА) лучших ФК до $\lambda \geq 670$-900 нм [1-3], где λ – длина волны.

Цель работы - изучение адсорбции ферроина нанокомпозитами TiO_2-MeO_x для прогноза их ФКА.

Адсорбцию и ФКА изучали в водных суспензиях, содержащих 0.1÷2 г/л порошка синтезированного ФК и 100÷300 мг/л ферроина. При изучении адсорбции суспензии выдерживали в условиях полной изоляции от освещения, при изучении ФКА – облучали фильтрованным светом с использованием набора светофильтров с λ от ≥ 420 до ≥ 900 нм.

Установлено, что для всех образцов величина адсорбции (A_1), отнесенной к единице массы фотокатализатора снижается с повышением температуры прокаливания, но повышается с увеличением концентрации модифицирующего компонента (рис. 1а) и симбатна температурной зависимости ФКА образцов [4]. Анализ зависимости адсорбции (A_2), отнесенной к единице свободной поверхности, (рис. 1б, в) показал, что с повышением температуры термообработки, особенно, выше 800^{o}C она возрастает. При этом повышение концентрации модифицирующих диоксид титана компонентов (Fe, W или Nb), до определенного уровня, способствует также повышению их ФКА.



(а) (б) (в)

Рис. 1. Адсорбция (а) A_1, (б,в) A_2; (а) Fe-, (б) Nb- и (в) W-модифицированный диоксид титана.
Me, мас.%: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 30; 6 – 40

Сложные адсорбционные зависимости являются следствием как фазовых, так и текстурных изменений. Среди возможных причин увеличения адсорбции A_2 может быть изменение электрофизических свойств из-за уплотнения материала и удаления кислорода из оксидов вследствие их термической диссоциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 6722.2010.3

Литература

1. Патент 2317947 РФ. 2008.
2. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. / НМ. 2011. Т.47. № 11. С. 1323-1332.
3. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинников В.Т. / ДАН, 2012. Т.443. № 2. С. 195-197.
4. Седнева Т.А., Локшин Э.П. Беликов М.Л. / НМ. 2012. Т. 48 №5. С.562-569.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА И НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Белова И.А., Шабанова Н.А., Спирке Н.В., Попов К.И.*, Коржнев Е.Н.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, РФ
irinabelova@yandex.ru, nash@muctr.ru, nspirke@ya.ru
**Московский государственный университет пищевых производств*
125080, г.Москва, Волоколамское ш., д.11, РФ
john_k1988@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, полиакриламид, гидрозоль кремнезема, вязкость, динамическое светорассеяние

Водный раствор полиакриламида представляет собой термодинамически устойчивую лиофильную дисперсную систему. Подобные системы часто называют ассоциативными коллоидами. Помимо традиционных областей применения, полимерные мицеллы и наночастицы кремнезема представляют интерес для фармацевтики, так как структура “ядро-оболочка” идеальна для саморегулирования и доставки лекарств. Для растворов полимеров характерны ярко выраженные межмолекулярные взаимодействия с образованием ассоциатов макромолекул типа мицелл коллоидных ПАВ. Этот процесс приводит к заметному росту вязкости даже разбавленных систем. Регулирование вязкости часто осуществляют путем образования полимерных комплексов с молекулами органической природы (в том числе, поверхностно-активных веществ), которые выполняют роль сшивающих агентов между полимерными цепями. При добавлении электролита вязкость ассоциированных полимерных растворов может увеличиваться в несколько раз в силу высаливающего эффекта.

В качестве модифицирующего агента выбран гидрозоль кремнезема марки Ludox TM-40, частицы которого в щелочной среде несут отрицательный заряд поверхности. Содержание гидрозоля кремнезема в исследованных образцах составляло 5 мас. %. В качестве полимерной добавки использовали гомополимер полиакриламида (ПАА) марки Магнафлок М-351 структурной формулы: [-CH_2-$CHCONH_2$-…….-CH-CH_2COONa]. Концентрация полимера в смеси не превышала 1,0 г/л. Ионную силу растворов изменяли введением хлорида натрия. Величина pH исследованных образцов находилась в диапазоне 7,0 – 8,95.

Исследования проводили методом динамического рассеяния света на приборе Zetatrac (Microtrac, USA) при стандартных условиях и длине волны лазера 780 нм. В качестве дисперсионной среды использовали деионизиро-

ванную воду. Средний размер частиц определяли по данным среднечислового и объемного распределения. Для воспроизведения результатов для каждого образца было выполнено 3 последовательных измерения. Обработка полученных данных проводилась с использованием программного обеспечения Microtrac FLEX 10.5.4.

Динамическое светорассеяние (ДЛС) относится к наиболее удобной и быстрой методике измерения размеров наночастиц в жидкостях. Метод ДЛС позволяет измерять гидродинамические параметры, в частности коэффициенты диффузии, которые затем относят к размеру и форме частиц. Принципы метода ДЛС основаны на измерении интенсивности рассеянного света локальных флуктуаций показателя преломления среды, возникающих вследствие хаотического броуновского движения частиц.

На рис. 1 представлены зависимости распределения интенсивности рассеяния света (I) по размерам частиц для смесей “коллоидный кремнезем+полимер” (кривая 1) и “коллоидный кремнезем+полимер+электролит” (кривая 2).

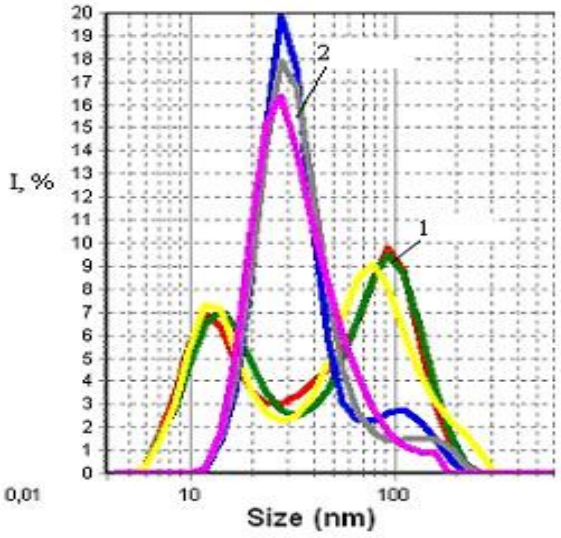


Рис. 1. Интенсивность распределения света по размерам частиц для смесей коллоидный “кремнезем+полимер” (1) и “коллоидный кремнезем+полимер+электролит” (2)

Как видно из рис. 1, для дисперсной системы “раствор полимер+ коллоидный кремнезем” характерно бимодальное распределение гидродинамических размеров рассеивающих центров, пики которых соответствуют диамет-

рам 10 и 90 нм. После введения электролита гистограмма соответствует мономодальной системе, в которой средний диаметр частиц ≈ 30 нм.

На рис. 2 представлены дифференциальные кривые распределения числа частиц по диаметру для исходных систем (кривая 1- полимер, кривая 2- коллоидный кремнезем) и их смесей (кривые 3, 4), свежее приготовлены (кривая 3) и после старения в течение одной недели (кривая 4). Введение в раствор полимера коллоидного кремнезема приводит к смещению максимумов на кривых распределения в сторону уменьшения наивероятнейшего размера рассеивающих центров. Подобная тенденция отмечена для систем, выдержанных в течение недели. Полученные закономерности свидетельствуют о взаимодействии макромолекулярных клубков полимера и частиц кремнезема, результатом которого является их пептизация.

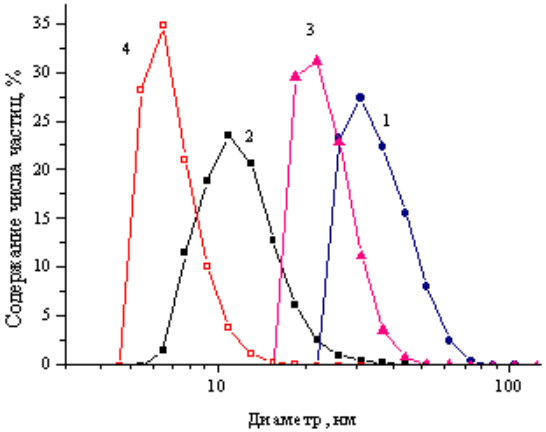


Рис. 2. Кривые распределения содержания числа частиц по их размерам для: 1- полимер М-351, 2- гидрозоль SiO_2, 3- “коллоидный кремнезем+полимер”, 4- “коллоидный кремнезем+полимер” через неделю

Как показано на рис. 3 введение электролита в смешанный золь приводит к обратному эффекту: максимумы на кривых распределения смещаются в сторону увеличения наивероятнейшего гидродинамического диаметра (от 18 до 25 нм).

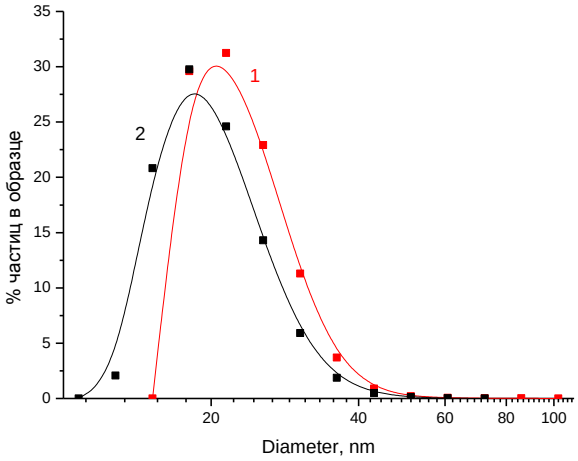


Рис. 3. Кривые распределения содержания числа частиц по их размерам для смесей золь+полимер+электролит (1) и золь+полимер (2)

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что происходит взаимодействие макромолекулярных клубков полимера и частиц коллоидного кремнезема. К подобному выводу привели также проведенные ранее вискозиметрические исследования указанных систем [1]. Учитывая существенную разницу в размерах макромолекулярных клубков (≈ 60 нм) и частиц кремнезема (18 нм), можно предположить, что взаимодействия между этими компонентами дисперсной системы осуществляется по механизму гетерокоагуляции. Гетерокоагуляция частиц кремнезема приводит к увеличению электростатического отталкивания сегментов макромолекулярных клубков и соответственно, их пептизации. Введение электролита сопровождается уменьшением энергии электростатического отталкивания и агрегации смешанных макроклубков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 10-08-01173 а.

Литература

1. N. A. Shabanova, I. A. Belova Regularities of Associate Formation between Water_Soluble Polymers and Colloidal Silica at Early Stages of Sol–Gel Processes // *Glass Physics and Chemistry, 2012, Vol. 38, No. 2, pp. 254–257* (DOI) 10.1134/S1087659612020083

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛ [2-МЕТОКСИ-5-(2'-ЭТИЛГЕКСИЛОКСИ)-1,4-ФЕНИЛЕН-ВИНИЛЕНА] С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ

Белогорохов И.А.[1], Котова М.А.[2], Дронов М.А.[3], Мартышов М.Н.[2], Рябчиков Ю.В.[4], Ильин А.С.[2], Воронцов А.С.[2], Форш П.А.[2], Пушкарев В.Е.[5], Томилова Л.Г.[5], Хохлов Д.Р.[2]

[1]ОАО "Гиредмет", 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер. 5, jugqwerty@mail.ru

[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Российская федерация, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.2

[3]Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской академии наук (ФИАН), Российская федерация, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53

[4]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Российская федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

[5]МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Российская федерация, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.3

Ключевые слова: металлоорганический, композитный, фталоцианины, полимеры, транспортные свойства

Органические полупроводниковые соединения являются в настоящее время самым перспективным материалом для индустриальных требований современной микроэлектроники. Обладая прочной углеродной основой, дополненной двойными связями с развитой системой π-электронов, органические материалы обладают низкой стоимостью и высокой скоростью производства и обработки, относительно малым весом, а также их химическая структура имеет стопроцентную совместимость с биологическими клетками. Важным преимуществом органических полупроводников перед неорганическими является также широкая доступность материала: органические полупроводники можно наносить из раствора, методом центрифугирования (spin coating) или струйной печати. Указанные преимущества делают органические полупроводники значительно дешевле в практическом применении, в отличие от неорганических веществ, для создания структур, на основе которых чаще всего необходимы высокие температуры и ультрачистые высоковакуумные камеры. Однако органические полупроводники могут проявлять режимы нестабильной работы, что может быть связано с прямым воздействием газовой атмосферы, неправильным подбором толщины тонкоплёночных слоёв, составляющих основу МДП-структур.

Указанная особенность значительно снижает спектр технологических задач, в которых органические материалы могут найти применение в качестве буферных или люминесцентных слоёв.

В связи с этим как один из вариантов стабилизации транспортных свойств органических систем в данной работе рассматриваются композитные материалы, состоящие из полимерной основы и входящих в неё органических полупроводников в виде нано- и микродобавок.

Для создания матрицы композитного материала использовались молекулы таких соединений как MEH-PPV. Для придачи дополнительного объёма и прочности в состав матрицы добавлялись молекулы полистирола.

Использование полимерных молекул для производства матрицы композита необходимо виду того, что данный класс органических материалов может значительно улучшить ряд механических свойств материала. Специфическим свойством полимеров, наиболее важным для физики, является высокоэластичность – способность блочного полимера испытывать большие упругие деформации, достигающие сотен процентов при малом модуле упругости. Именно благодаря указанному свойству композит, состоящий из полимера в качестве матрицы, может быть применён во многих прикладных отраслях и непосредственных технологических задачах. С целью повысить электропроводность образцов в состав композита внедрялась металлическая пыль. Гетероциклические соединения типа фталоцианиновых комплексов обеспечивают материалу эффективное поглощение электромагнитного излучения в области от 690 нм до 430 нм, поэтому они брались в качестве эффективной добавки, меняющей транспортные свойства полимерной матрицы.

Измерение электропроводности органических структур осуществлялось двухзондовым методом. Контакты наносились серебряной пастой. Проведённые контрольные измерения значений сопротивления для разной геометрии расположения контактов показали, что сопротивление контактов существенно ниже сопротивления образцов и не влияет на измеряемые значения.

Сила тока измерялись пикоамперметром “Keithley-6487”. Вольт-амперные характеристики исследуемых структур оставались линейными во всем исследованном температурном диапазоне. Измерение электропроводности органических структур осуществлялось двухзондовым методом. Контакты наносились серебряной пастой. Проведённые контрольные измерения значений сопротивления для разной геометрии расположения контактов показали, что сопротивление контактов существенно ниже сопротивления образцов и не влияет на измеряемые значения. Вольт-амперные характеристики исследуемых структур имели линейный вид. Проводимость на переменном сигнале измерялась в области частот f=5Гц÷100МГц с помощью импеданс-анализатора HP 4192A.

Полученное значение энергии активации для исследуемого композитного материала составляет 0,058 эВ. Сравнение с данными, полученными нашей группой для фталоцианиновых полупроводников показывает, что имплантация фталоцианиновых комплексов в полимерную матрицу в качестве

нанодобавки приводит к понижению энергии активации, необходимой носителю заряда для преодоления энергетического барьера в системе фталоцианин-полимер. Полученное значение энергии активации и наблюдаемое увеличение проводимости композитного материала (проводимость чистого полистирола 10^{-10} Си) позволяет предположить, что добавление в полимерную матрицу молекул фталоцианина приводит к увеличению проводимости системы фталоцианин-полимер. Экспериментальные результаты показали, что в области температур от 330-400К проводимость композитного материала определяется не фталоцианиновыми добавками, а металлическими гранулами цинка. Данное явление легко объяснить тем, что в металлах легко возникает электрический ток за счёт перехода электронов под влиянием приложенного извне слабого электрического поля на свободные верхние уровни в одной энергетической зоне. Большинство свойств металлов обусловлено именно этой низкой энергией возбуждения электронов. В полу проводниках слабое электрическое поле не может вызвать тока (при низких температурах), так как для его возникновения необходимо перебросить часть электронов в незаполненную зону, преодолев при этом энергетический зазор Eg. В металлах концентрация носителей заряда практически не зависит от температуры, и температурная зависимость σ связана с температурной зависимостью подвижности электронов, которая определяется рассеянием электронов на любых нарушениях периодичности кристаллической решетки (рассеяние на фононах, рассеяние на дефектах) Кроне того, носители могут рассеиваться друг на друге. С повышением температуры подвижность носителей в металлах всегда падает вследствие их более интенсивного рассеяния тепловыми колебаниями атомов (рассеяние на фононах). Характер металлической проводимости в данном режиме сбора информации также подтверждается температурными зависимостями проводимости и на переменном токе и годограф, характерный по форме для металлических соединений. Металлический вклад в проводимость может быть объяснён высокой концентрацией гранул цинка, введённых в состав исследуемого образца в качестве добавки.

В полупроводниках температурная зависимость подвижности электронов определяется механизмом рассеяния носителей заряда. Наиболее важные механизмы, определяющие подвижность носителей в полупроводниках, – рассеяние на фононах и заряженных примесях. Температурная зависимость, характерная для этих механизмов рассеяния, имеет степенной характер, и обычно подвижность падает с повышением температуры (рассеяние на фононах), как и в металлах. Однако концентрация носителей заряда в полупроводниках экспоненциально увеличивается с повышением температуры, и это обуславливает экспоненциальную зависимость σ от T.

Поляронный механизм проводимости характерен для проводящих полимерных систем.

Образование полярона можно объяснить, допустив, что образованию локального уровня, занимаемого электроном, сопутствует возникновение локальной деформации ионной решётки, т. е. поляризация. Электрон своим полем поляризует окружающую среду, причём поляризация, связанная со сме-

щением ионов, создает потенциальную яму, в которую попадает сам электрон. При этом за счет поляризации поле электрона экранируется и электростатическая энергия электрона понижается. В полимерных системах подобные механизмы проводимости также могут существовать за счёт окислительно-восстановительных реакций и реакций диспропорционирования. Полароном в данном случае можно называть катион-радикал, частично делокализованный по фрагменту полимера. Он стабилизируется, поляризуя окружающую среду, оправдывая свое название. Наличие поляронной проводимости в исследуемых образцах также подтверждает сложная зависимость сопротивления от температуры. Подобные зависимости характерны для систем с прыжковой поляронной проводимостью с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям.

Исследованные в работе частотные зависимости проводимости показали, что электропроводность σ зависит от частоты переменного сигнала f по степенному закону $\sigma \sim f^{0,5}$, что может объясняться прыжковым механизмом переноса носителей заряда в полученном композитном материале.

Также в работе были выполнены исследования электропроводности на переменном сигнале методом импеданс-спектроскопии. Исследования показали, что на основе анализа зависимости мнимой части импеданса от действительной была предложена эквивалентная схема исследованной структуры, которую в области низких частот (до 10^3Гц) можно параметризовать параллельной RC-цепочкой. При частотах, больших 10^4Гц годограф принимает вид прямой линии, что свидетельствует о формировании обедненных носителями заряда слоев на границе сред с различной проводимостью, что эквивалентно образованию в системе большого количества конденсаторов. Согласно терминам импеданс-спектроскопии наличие подобного участка годографа можно интерпретировать как импеданс Варбурга для элементов бесконечной длины диффузии. Учитывая наличие в композитном материале делокализованных катион-радикалов и поляронный тип проводимости, можно предположить, что при частотах внешнего поля больших 10^4Гц в исследуемом материале происходит генерация адиабатических поляронов малого радиуса. Наличие распределённой ёмкости не позволяет интерпретировать экспериментально полученную ёмкость как характеристику самого материала и не допускает основных формул для расчета диэлектрической проницаемости.

Подводя итог, можно сказать, что в данной работе впервые исследованы транспортные свойства многокомпонентных полимерных систем на основе молекул [2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] (МЕН-PPV) и полистирола. Исследования температурных зависимостей темновой проводимости на постоянном токе позволили обнаружить поляронный механизм переноса носителей заряда с энергией активации 0,058 эВ, низкое значение котрой можно объяснить влиянием фталоцианиновых комплексов, внедренных в полимерную матрицу в качестве нанодобавок. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что исследуемый композитный материал состоит из сферических частиц, плотно прижатых друг к другу, имеющих полимерное или металлическое ядро и внешнюю фталоцианиновую оболочку.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Белогорохов И.А.[1], Котова М.А.[2], Дронов М.А.[3], Мартышов М.Н.[2], Рябчиков Ю.В.[4], Ильин А.С.[2], Воронцов А.С.[2], Форш П.А.[2], Пушкарев В.Е.[5], Томилова Л.Г.[5], Хохлов Д.Р.[2]

[1]ОАО "Гиредмет", 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер. 5, jugqwerty@mail.ru

[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Российская федерация, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2

[3]Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской академии наук (ФИАН), Российская федерация, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д. 53

[4]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Российская федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

[5]МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Российская федерация, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3

Ключевые слова: квантовая химия, фталоцианины, свойства

Сейчас одним из направлений развития оптоэлектроники является разработка устройств с использованием органических материалов. Новые устройства могут стать более лёгкими в производстве, более дешёвыми, гибкими. Органические материалы могут сами служить источниками света, что даёт возможность создания гибких, компактных экранов. Использование органических полупроводников привлекательно не только в силу дешевизны изготовления и гибкости устройств, но также и в силу особенных физических свойств органических полупроводников: возможен высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне излучения, что позволяет производить тонкие эффективные фотоэлементы. Наиболее успешными устройствами, в которых применяются органические материалы, на данный момент являются дисплеи на органических светодиодах (OLED- Organic Light- Emitting Diode). Одной из основных проблем в дальнейшем использовании органических материалов является их нестабильность. Между тем среди органических полупроводников можно выделить особый класс полупроводниковых материалов - фталоцианинов, отличающихся своей высокой стабильностью по сравнению с большинством органических полупроводниками.

Поэтому объектом исследования в данной работе являются органические комплексы - фталоцанины, обладающие полупроводниковыми свойствами. Эти соединения привлекают внимание по многим параметрам: они химически инертны и термически устойчивы, образуют тонкие поликристаллические или аморфные пленки (технологичны). Фталоцанины легко кристаллизуются и сублимируются, что позволяет получать материалы

с очень высокой степенью очистки, которая недостижима для других органических полупроводников. Оптические свойства: сопряжённая пи-система, имеющая в своём составе 18 электронов образует области поглощения в видимом диапазоне с длинами волн примерно 400 и 700 нм.

В настоящее время известно множество различных фталоцианиновых комплексов, разнообразие которых определяется возможностью образования соединений практически всех элементов периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева, начиная с подгруппы IA и кончая подгруппой VБ с фталоцианиновым кольцом. При этом, меняя атом металла, можно изменять длины волн оптического поглощения в широком диапазоне, от 350 до 1500нм.

Данная работа посвящена исследованию основных физических свойств фталоцианиновых полупроводников методами квантовой химии.

В качестве одного из основных методов компьютерного моделирования использовался метод функционала плотности. В ряде теоретических работ сообщается, что метод функционала плотности даёт неплохую точность расчётов для таких систем, как фталоцианиновый полупроводник.

Сравнивая результаты расчетов, полученные в ходе работы, можно заметить, что при добавлении атомов хлора в качестве противоиона, компенсирующего заряд π-электронов, величина дипольного момента повышается по сравнению с безметальным фталоцианиновым кольцом, к которому присоединили 4 дополнительные бензольные группы с 16-ю дополнительными π-электронами. Объяснить различие можно в большей электротрицательности атомов хлора, т.е. на них концентрируется значительное количество «отрицательного» заряда, при этом электронная плотность молекулы перераспределяется, и происходит существенная переполяризация фталоцианина. При добавлении дополнительных бензольных групп происходит увеличение размеров системы и усложнение π-электронной подсистемы. Но в этом случае распределение электронной плотности происходит равномерно по всей молекуле, и ярко выраженной переполяризации не наблюдается. Самым интересным результатом расчетов является увеличение дипольного момента субфталоцианинового комплекса при удалении атома комплексообразователя. Здесь следует отметить то обстоятельство, что молекула безметального субфталоцианина еще не была синтезирована и вопрос о создании указанного комплекса как раз сводится к вопросу минимизации свободной энергии системы при построении замкнутого комплекса из трех изоиндольных групп. Полученные для всех 4-х типов структур численные значения компонентов тензоров мультипольных моментов высоких порядков могут быть использованы для решения вопросов, связанных с проводимостью фталоцианиновых полупроводников и её анизотропией. По оценкам полученных результатов можно сказать, что фталоцианиновые полупроводники, содержащие в составе молекул лиганд и комплексообразователь, будут показывать лучшие транспортные свойства, чем безметальные аналоги, однако вопрос о транспортных свойствах таких комплексов как субфталоцианин и супрафталоцианин остаются открытыми, поскольку получить широкий набор подобных соединений с различной структурой и строением современным химикам не удалось. Прове-

денные расчеты показали, что при изменении симметрии молекулы и уменьшении площади фталоцианинового кольца возможно увеличение дипольного момента молекулы, что позволит получить более проводящий и более перспективный материал для органоэлектроники.

С помощью методов квантовой химии был смоделирован спектр фотоэлектронной эмиссии органического полупроводника на основе фталоцианиновых комплексов.

Для более точной оценки полученного результата, удобства сравнения и полноценного подбора экспериментальных данных расчет проводился для молекул монофталоцианина меди.

Наиболее подходящей спектральной характеристикой для сопоставления с плотностью электронных состояний квазичастиц является фотоэлектронная эмиссия. Данное явление состоит из трех стадий: 1) возбуждение валентного электрона квантом ультрафиолетового излучения, 2) пролет возбужденного электрона к поверхности образца, 3) его фиксация расположенными вблизи образца датчиками.

Фототок, созданный на первой стадии можно описать формулой:

$$J_k(\omega) = \frac{k}{4\pi^2} \sum_{ij} \Delta_{ki} A_{ij}(e_k - \omega) \Delta_{jk} \qquad (1)$$

где A_{ij} - матричный элемент спектральной функции, взятый по одноэлектронным орбиталям.

$$A_{ij}(e_k - \omega) = \int dx dx' \psi_i^*(x) \psi_j(x') A(x, x', e_k - \omega) \qquad (2)$$

Сама спектральная функция дается следующим выражением:

$$A(x, x', \omega) = \sum_s f_s(x) f_s^*(x') \delta(\omega - e_s) \qquad (3)$$

то есть является плотностью квазичастичных состояний.

Для корректного сопоставления экспериментальных и расчетных данных необходимо ввести ряд допущений. Первое допущение состоит в том, что именно плотность состояний определяет энергетическую зависимость фототока (1) (величины матричного элемента считаются константами). Кроме того, предполагается, что вторая и третья стадии фотоэмиссионного процесса не оказывают сколько-нибудь существенное влияние на зависимость фототока от энергии фотона.

В рамках метода молекулярной механики был проведен расчет потенциала и электронной плотности исследуемых молекул. В данном методе пространственные взаимодействия рассматриваются с помощью функции Вандер-Ваальса. Энергия молекулы в основном электронном состоянии представляет собой функцию ее ядерных констант. Для описания энергии молекулы, как функции положения ядер, используется поверхность Борна-Оппенгеймера, которая на самом деле является многомерным пространством. В качестве основной расчетной функции в рамках данной задачи выбирался

потенциал $ММ^{+}$, который разрабатывался для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемыми всеми атомами рассчитываемой системы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. Все представленные в работе расчеты были проведены с помощью пакета квантово-химических программ «GAMESS».

В целом результаты компьютерного моделирования показали, что полупроводниковые комплексы на основе трифталоцианинов могут взаимно располагаться друг относительно друга как α и β модификациях. Из литературы известно, что фталоцианины образуют две основные полиморфные формы, известные практически для всех фталоцианинов: низкотемпературную метастабильную α-фазу и высокотемпературную β-фазу. β-фаза более устойчива, чем α-фаза, на 8,4 кДж/моль для PcH_2 и на 10,75 кДж/моль для PcCu. Переход между модификациями происходит в интервале температур 450÷590 К. И α-, и β- модификации образуют кристаллы моноклинной сингонии с двумя неэквивалентными молекулами в ячейке. В обеих модификациях молекулы упакованы в длинные стопки, слабо взаимодействующие между собой. Все известные структурные модификации фталоцианинов отличаются углом наклона молекул θ и характером упаковки молекулярных столбцов. В α-фазе молекулы в стопке расположены под углом 25° к оси, в β-фазе этот угол составляет 45°. Структурный агрегат из стопки молекул, плоскости которых наклонены по отношению к оси, фактически является наиболее часто встречающимся в органических молекулярных кристаллах.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА (II)

Белозерова О.А., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
san@rctu.ru

Ключевые слова: органические электролюминофоры, металлокомплексные соединения, наноразмерные светоизлучающие структуры

Интерес к синтезу высокоэффективных органических электролюминофоров и изучению их свойств чрезвычайно возрос в связи с разработкой технологии электролюминесцентных устройств отображения информации. Применение органических светоизлучающих материалов в этой области позволяет добиться существенной экономии энергопотребления и значительно улучшить технические характеристики конечного изделия [1]. Другой перспективой использования органических светоизлучающих диодов (OLED) является их применение в осветительных устройствах. При этом используемый в качестве источника освещения материал должен излучать свет максимально близкий к естественному, обладать высоким ресурсом и быть инертным к воздействию различных факторов окружающей среды [2].

Значительное место среди органических электролюминесцирующих материалов занимают металлокомплексные соединения, например, три-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3). Интенсивной фото- и электролюминесценцией обладают также некоторые органические комплексы цинка.

Нами был разработаны лабораторные методики синтеза ди-(8-оксихинолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)-бензотиазолята) цинка (II) в спиртовой и водно-спиртовой среде. Синтез проводили в стеклянном реакторе, при перемешивании и температуре 60-70 °С путем добавления водного раствора хлорида цинка (II) к раствору органического лиганда. После добавления всего количества хлорида цинка (II) полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок целевого продукта отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали сначала изо-пропиловым спиртом, затем дистиллированной водой и сушили. Синтезированные комплексы цинка (II) представляет собой мелкие кристаллы и при естественном освещении обладает незначительной зеленой фотолюминесценцией. При облучении образца УФ-светом наблюдается интенсивная фотолюминесценция вещества в зеленой области спектра. После однократной перекристаллизации из этилового спирта выход ди-(8-оксихинолята) цинка (II) и бис-(2-(2-гидроксифенил)-бензотиазолята) цинка (II) составили 45 % и 41,0 % от теоретического, соответственно. Измеренная температура плавления целевого продукта была рав-

на 132-133 °С для бис-(2-(2-гидроксифенил)-бензотиазолята) цинка (II) и 355-356 °С для ди-(8-оксихинолята) цинка (II). Чистота перекристаллизованных продуктов контролировалась методом тонкослойной хроматографии на пластинах фирмы «Merck». В качестве элюента использовался изопропиловый спирт. При проявление в ультрафиолетовом свете и в парах йода было отчетливо видно одно пятно, свидетельствующее о чистоте полученного вещества.

Количественную оценку показателя чистоты синтезированных электролюминофоров проводили с помошью оригинальной методики микроскопического люминесцентного анализа с использованием широкоапертурного бинокулярного микроскопа «Discovery V.12» фирмы «Carl Zeiss». Проведенные исследования показали, что содержание основного вещества в анализируемых образцах составляет не менее 99,95 %.

Исследование спектров фотолюминесценции порошков синтезированных соединений проводили на спектрофлуориметре HITACHI F-7000 FL Spectrophotometer. Для этого использовали оригинальную кювету, позволяющую получать воспроизводимые результаты на порошкообразных пробах. Результаты люминесцентного анализа свидетельствуют о том, что синтезированные комплексы обладают интенсивной фотолюминесценцией в зеленой области спектра. Вычисленные координаты цветности составили X=0,2207, Y=0,6187 для бис-(2-(2-гидроксифенил)-бензотиазолята) цинка (II) и X=0,1846, Y=0,4529 для ди-(8-оксихинолята) цинка (II).

На основе полученных соединений методом вакуумного термического напыления были сформированы соответствующие наноразмерные пленки для последующего исследования их электролюминесцентных характеристик [3].

Литература

1. D.Armitage, J.Underwood, S.-T.Wu. Injroduction to microdisplays. J.-Wiley., 2006.-377 p.
2. K.Mullen, U.Scherf. Organic Light-Emitting Devices. Wiley-VCH., 2006.-410 p.
3. А.Ю.Зиновьев, А.Г.Чередниченко, И.Х.Аветисов, Технология органических электролюминесцентных устройств. Гетероструктуры. Учебное пособие. РХТУ им.Д.И.Менделеева, М., 2011, 63 с.

КОМПЛЕКСНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Белоусов Н.Н., Волчанский И.В.

ДонФТИ НАН Украины, г. Донецк, ул. Р. Люксембург 72, Украина
bilnik@fti.dn.ua

Ключевые слова: in situ исследования, механическая спектроскопия, акустическая эмиссия

Для проведения ***in situ*** диагностики и прогнозирования состояния субмикроразмерных волокон и матрицы в волокнистых композиционных материалах (ВКМ), а также их физико-химического взаимодействия на различных этапах макро- и микропластической деформации, было выполнено комплексное использование методов механической спектроскопии и акустической эмиссии в условиях активного растяжения, релаксации напряжений, ползучести и малоцикловой усталости.

Материал и методика эксперимента. Основным материалом исследования выбраны следующие композиты: Cu-Fe, Cu-Ti и Cu-Cu, полученные методом пакетной гидроэкструзии. Волокнистые композиты имели одинаковую матрицу Cu, но различные по механическим свойствам и толщине волокна (Fe, Ti Cu). Для проведения экспериментов в условиях ***in situ*** был усовершенствован и компьютеризирован метод механической спектроскопии (МС) и акустической эмиссии (АЭ), применительно к исследованию проволочных волокнистых материалов. Образцы, заданных размеров, закреплялись в цанговых зажимах деформационных машин 2165Р-50 или АЛА-ТОО (ИМАШ 20-75). К центру исследуемого образца прикреплялся инерционный стержень, позволяющий через электромагнитную систему возбуждения осуществлять крутильные колебания (метод механической спектроскопии) с регистрацией декремента колебаний (ДК) и частоты свободных колебаний (динамического модуля). К торцевой и продольной сторонам образцов стандартным образом прикреплялись специальные пьезоэлектрические датчики, вырезанные из монокристаллов $LiNbO_3$ ($Y=35^0$), работающие в широком (от 20кГц до 3Мгц) диапазоне частот. Регистрация сигналов осуществлялась с помощью многоканального анализатора спектра с предварительным усилением акустического сигнала до 100дБ.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Величина декремента колебаний в условиях активного растяжения Cu-Fe и Cu-Ti композитов в макроупругой области монотонно увеличивалась. Сигналы АЭ находились на уровне фона. В области физического предела текучести наблюдалось значительное повышение ДК вследствие пластической деформации матрицы и

микропластической деформации волокон. Сигналы АЭ активировались в области средних частот и наблюдались только в процессе деформации. На стадии макропластического течения Cu-Fe композита величина ДК выходила на максимум, при этом начинали появляться отчетливые импульсы АЭ. Регистрируемые импульсы имели крутой передний фронт (около 10^{-7} с) с высокочастотным (80÷220кГц) заполнением, переходящим к относительно низкочастотному (10÷30кГц) затуханию. Акустический сигнал имел дискретную структуру и представлял собой последовательность отдельных импульсов с временным интервалом порядка $\Delta\tau$~1мкс. В зависимости от типа ВКМ, степени и вида деформации длительность τ отдельных импульсов изменялась от 1 до 20мкс, а амплитуда - в интервале от 0.1 до 30мВ. При изменении скорости деформации с $10^{-5}c^{-1}$ до $5\cdot10^{-2}c^{-1}$ интенсивность АЭ повышалась до максимального значения $J=10^3$имп/с. Таким образом, в процессе ***in situ*** исследования структурно-деформационных процессов в Cu-Fe и Cu-Ti композитах с различной степенью наполнения, обнаружена корреляция между кривыми деформации, ползучести, малоцикловой усталости и характером поведения декремента колебаний, динамического модуля, акустической эмиссии и изменениями параметров дефектной микроструктуры (в первую очередь, плотностью микротрещин). Наличие данной корреляции позволяет по характеру поведения ДК, ДМ и АЭ качественно судить о механизмах зарождения микротрещин и предсказать характер будущего разрушения. На фоне дислокационных источников неупругих потерь идентифицировались специфические особенности поведения ДК и амплитудно-частотных характеристик сигналов АЭ, генерируемых деформационными микротрещинами. Определены моменты зарождения микротрещин и характерные времена их эволюции. Осуществлена попытка определения направления и скорости распространения микротрещин вдоль и поперек волокон образца. Исследовалась динамика зарождения и роста микротрещин, а также динамика образования и эволюции интерметаллидной фазы между материалом матрицы и волокнами. Показана возможность использования неразрушающей ***in situ*** диагностики и прогнозирования состояния волокнистого материала в процессе испытания (или реальной эксплуатации) в условиях активного растяжения, релаксации напряжений, ползучести и малоцикловой усталости.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ В КАЧЕСТВЕ МЕТОК ДЛЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Беляев Е.А., Апанович Н.А., Апанович А.Н.

ООО "ПК "Горхимпроект-Люмин"121471, Москва, ул. Гвардейская, д. 17
belyaev.ea@gmail.com

Ключевые слова: аммиачная селитра, маркировка, люминофоры

Исследование маркировки АС, используемой как одного из компонентов ВС (аммониты, акватолы и др.) представляется крайне актуальной темой для исследования, поскольку это позволяет осуществлять контроль за оборотом аммиачной селитры и идентификации ее производителя в случае необходимости.

Одним из путей предотвращения несанкционированного использования ВС на основе АС является ее кодирование посредством введения маркирующих веществ на стадии производства. По данному коду можно было бы определить изготовителя данной партии АС, год изготовления и прочие атрибуты, позволяющие определить, откуда она была получена и определить пути ее утечки. Необходимым условием полноценного кодирования АС является возможность обнаружения кодирующих меток в продуктах взрыва.

В данной работе был проведен поиск кодирующих меток на основе промышленно выпускаемых в России фотолюминофоров, способных оставаться в приемлемом состоянии, как в исходном ВВ, так и в продуктах взрыва и достаточно надежно определяться в продуктах взрыва.

Люминофоры представляют из себя поликристаллы с размерами от 1 до 50 мкм. Поликристалл состоит из монокристаллов, с размерами от 30 до 100 нм (область коггерентного рассеивания - ОКР). Для повышения термостойкости поликристаллов используются элементы нанотехнологий по нанесению защитных плёнок по закрытию поверхностных дефектов поликристалла. Плёнки бывают от 1 до 3 слоёв. Толщина 1 слоя составляет примерно 5 нм. (Метод молекулярного наслаивания). В производстве люминофоров используются вещества со степенью чистоты от 10^{-4} до 10^{-6} степени.

Выбор фотолюминофоров в качестве меток для АС обусловлен высокой оперативностью и простотой анализа меток на месте взрыва. Для определения маркера оперативникам достаточно включить соответствующий источник света для возбуждения свечения люминофора и визуально определить закодированные атрибуты АС в соответствии с обнаруженными маркерами (маркировочными смесями).

Выбор модельной ВС был основан на данных, полученных из криминалистических лабораторий о составе наиболее часто применяемых ВС, изготовленных кустарным способом для хулиганских и террористических целей. Таким образом, модельным взрывчатым веществом на основе АС был выбран аммонал.

Подрыв образцов проводился в лабораторной взрывной камере ИПХФ РАН. Выбор данной камеры обусловлен тем, что ее объем позволяет имитировать реальные условия при взрыве на открытом воздухе, при этом отбор проб после взрыва был облегчен за счет ограниченного пространства камеры.

Отбор проб после взрыва проводился в соответствии с методикой, используемой экспертами-криминалистами. Принцип отбора проб заключается в сборе остатков ВВ вместе с местом нахождения данных остатков в контакте с окружающими предметами (грунт, трава и т. п.) и последующим исследованием собранной смеси без дополнительного разделения. Также проводился визуальный осмотр места взрыва на предмет обнаружения остатков маркеров - люминофоров.

В результате проведенных испытаний было установлено, что только антистоксовые люминофоры голубого, зеленого и красного цветов сохранили возможность свечения на полу и стенках камеры и собранных пробах. При этом наибольшую интенсивность показал зеленый люминофор, наименьшую - голубой.

Таким образом, проведенные исследования доказали возможность применения антистоксовых люминофоров голубого, зеленого и красного цветов и их смесей для маркировки аммиачной селитры с целью оперативной идентификации ее производителя и других атрибутов при несанкционированном применении.

АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ

Бервено А.В., Бервено В.П., Брюховецкая Л.В.

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово, проспект Советский 18
ООО «Сорбенты Кузбасса», г. Кемерово, проспект Ленинградский, 30
Bav35@list.ru, carbnanof@bk.ru

Ключевые слова: углеродные молекулярные сита, сорбционные свойства, ЭПР-спектроскопия, термодесорбометрия

Эффективность углеродных молекулярных сит (УМС) в процессах газоразделения (кинетические и сорбционные свойства) определяется структурой и нанотекстурой твёрдой матрицы материала, распределением пор по размеру, площадью поверхности, размером и объемом микро-, мезо- и макропор, а также электронно-обменными свойствами молекул аренов, являющихся стенками пор в УМС.

Методы исследования: Структурные и текстурные характеристики УМС исследовали с помощью рентгеновского анализа и термодесорбометрии. С помощью ЭПР-спектроскопии изучали механизм образования молекулярных пор в углеродных молекулярных ситах из углей Кузбасса. Температурные характеристики углей анализировали методом дериватографии. Распределение пор по размерам, площадь поверхности, объём микропор и мезопор полученных УМС исследовали с помощью установки «Термодесорб TPD 570» (сорбат – азот).

По данным термодесорбометрии, используя в качестве сорбата азот, оценивали сорбционные свойства и поверхностные характеристики полученных экспериментальных образцов УМС, - распределение нанопор по размерам, площадь поверхности, объем микро- и мезопор. Установлено, что при обгаре около 1/7 части макромолекул в элементарных тескстурных фрагментах (10-15%), получены сорбенты с максимальными значениями площади поверхности и объёма микропор.

По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 7%. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода (Кр=22) достигнут в образце с обгаром около 12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм.

Пиролиз образцов углей (фракция 0,2-0,6 мм) проводили на дериватографе «Паулик - Паулик» в керамическом тигле с крышкой, в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10^{o}С/мин., навеска угля – 0,5-1 г. В результате анализа дериватограммы выяснили, что горение исходного угля с поверхности начинается при Т=450ºС, температурный максимум наблюдается

при Тмак.=630ºС. При увеличении температуры до 900ºС, материал полностью сгорает. По сравнению с углями Донбасса, по данным дериватографических исследований, угли Горловского бассейна менее устойчивы в процессах термической и окислительной деструкции. Это связано с их повышенной пористостью, благодаря чему облегчается доступ окислителя внутрь частиц, а также (согласно данным ЭПР) с высоким значением концентрации парамагнитных центров – $(2{,}0–2{,}2)\cdot 10^{20}$ ПМЦ/г. При выгорании центральных молекулы аренов в элементарных текстурных фрагментах углеродных материалов нарушаются обменные взаимодействия π-электронов молекул элементарного текстурного фрагмента. Этот процесс сопровождается уменьшением концентрации парамагнитных центров от 1,5 до 3 раз в зависимости от углеродного материала. Это свидетельствует о выгорании молекул аренов в элементарных текстурных фрагментах антрацитов и образовании на их месте щелевых пор соответствующего размера.

Перед анализом на ЭПР-спектрометре образцы предварительно восстанавливали в водороде (1 час продувки), масса образцов 0,002-0,008 мг. Спектры записаны при максимальной мощности СВЧ – в резонаторе спектрометра, после кондиционирования образца в аргоне в течение часа при 100^0С. В качестве стандарта по интенсивности использовали 3-ю или 4-ю линии спектра ионов марганца в Mn 2+ в решётке оксида магния MgO – при записи с минимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра. При записи с максимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра использовали спектр ионов меди Cu^{2+} в монокристалле двухлористой меди $CuCl_2$.

Концентрацию парамагнитных центров и g-фактор спектров исходного и активированного угля и полученных сорбентов оценивали из сравнения со спектром дифенилпикрилгидразина (ДФПГ). Коэффициент насыщения резонансных переходов неспареных электронов определяли из соотношения интенсивности спектров, записанных при 30 и 0 dB ослаблении мощности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра.

Табл. 1. Характеристики сорбентов по данным ЭПР-спектроскопии

Обгар, %	Ширина линии, ΔHpp, Гс	Iотн/г, x 10000	К насыщ.	*g-фактор*
0	0,97	112,3	0,541	2,0027
5	0,84	63,0	0,412	2,0032
15	0,87	57,45	0,272	2,0031
30	0,94	45,9	0,369	2,0032
45	0,91	34,1	0,280	2,0033
60	1,14	27,2	0,254	2,0033

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В МИКРОБИОЛОГИИ

Березина М.С., Февралева А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Государственный университет – учебно-научно-производственный комплекс»,
г. Орёл, Наугорское шоссе, 29
mariya100391@mail.ru; alinochkafev@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы диоксида титана, наночастицы серебра и висмута, аддукт фуллерена с поливинилпирролидоном

В последние годы значительно возрос интерес к изучению путей и возможностей применения частиц нанометровых размеров в качестве новых материалов в различных областях медицины и биологии. Применение наночастиц в микробиологии считается одним из перспективных направлений биомедицины.

Перед современным здравоохранением ставится задача разработки эффективных лекарственных средств, безвредных для человека и окружающей среды. Одним из таких веществ стал диоксид титана. Известно, что его суспензия губительно влияет на бактерии и вирусы, но для этого необходим дневной или ультрафиолетовый свет. Действие наноформы диоксида титана на микроорганизмы до недавнего времени не было исследовано. Специалисты Новосибирского государственного университета совместно с учёными Государственного научного центра вирусологии и биотехнологии «Вектор» синтезировали частицы диоксида титана размерами 4-5 нм и исследовали их влияние на вирусные частицы гриппа [1]. Суспензии вируса гриппа и препаратов диоксида титана смешивали и выдерживали при комнатной температуре в темноте или при освещении лампой дневного света либо источником ультрафиолетового облучения. При электронной микроскопии видно, что уже через 15 минут наночастицы оседают на внешнюю поверхность вирусной оболочки и вызывают ее разрывы. Через 30 минут разрушения усиливались, а спустя 1-5 часов вирусные частицы разрушались полностью. В поле зрения оставались только их фрагменты с налипшими наночастицами. По мнению ученых, гибель вируса происходит за счет повреждения его оболочки. Вирусные оболочки состоят из липопротеидов, поэтому не исключено, что наночастицы диоксида титана могут повреждать клеточные мембраны и тем самым вызывать гибель клеток. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке лекарственных препаратов на основе наночастиц. Перспективным направлением является применение наночастиц диоксида титана в качестве дезинфектанта нового поколения.

В медицине успешно применяются дезинфектанты на основе серебра. Известно, что для бактерицидного действия серебра требуются относительно боль-

шие концентрации (около 0,015 мг/л), а при малых концентрациях (10^{-4}…10^{-6} мг/л) оно оказывает только бактериостатическое действие, тем самым останавливая рост бактерий, не убивая их. Доктор M. Jose Yacamana из The University of Texas at Austin (2007) прямыми экспериментами показал, что наночастицы серебра размером от 1 до 10 нанометров являются эффективными ингибиторами вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) и пригодны для лечения ВИЧ-заболеваний [2]. Кроме того, наночастицы серебра могут быть использованы для борьбы не только с такими опасными заболеваниями, как СПИД, легионеллёз, нетипичные пневмонии, гепатит, туберкулез, но и менее опасными, но широко распространенными – сальмонеллёз, кишечные и стафилококковые инфекции (в т.ч. вызываемые кишечной палочкой) и другими. Учёными доказано, что к действию любого антибиотика микроорганизмы приспосабливаются за 7-10 лет. Приспособляемость к действию наночастиц серебра не было зафиксировано. Это может быть связано с тем, что наночастицы серебра воздействуют на микроорганизмы сразу по нескольким направлениям. В Институте нанотехнологий Международного фонда конверсии разработан способ получения наночастиц серебра в коллоидных растворах. В России наночастицы серебра для промышленного применения реализуются под маркой «АgБион».

Бактерицидный эффект наночастиц висмута установил Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов (2007). Использование наночастиц висмута может оказаться полезным при лечении гнойного остеомиелита (А.А. Ангельский, 2007), бактериального вагиноза (Г.В. Башур, 2006, 2007), заболеваний дыхательной системы в детском возрасте (Н.А. Воронцова, 2007).

В Институте экспериментальной медицины (г. Санкт-Петербург) синтезировали аддукт фуллерена с поливинилпирролидоном, обладающий высокой антивирусной активностью. Эффективная доза этого вещества составляет примерно 5 мкг/мл, что значительно ниже соответствующего показателя для ремантадина (25 мкг/мл), традиционно используемого в борьбе с вирусом гриппа [3].

В настоящее время использование наноматериалов для медико-биологической практики активно развивается. Однако единого мнения у специалистов по поводу гарантированного эффекта внедрения данных материалов нет. Это связано с тем, что разработки применения наночастиц в микробиологии не имеют достаточной практической опытной базы. Причём ни в одной развитой стране мира не существует единых стандартов по контролю нанотехнологических материалов. В связи с этим возникает острая необходимость в ближайшие десятилетия в проведении фундаментальных исследований законов наномира для определения критериев оценки нанотехнологий и формирования технических регламентов.

Литература

1. Взаимодействие наночастиц диоксида титана с вирусом гриппа. Н.А.Мазуркова и др. Российские нанотехнологии,2010, №5-6
2. Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины: сборник материалов с научно-практической конференции с международным участием. Новосибирск, 2007. – Ч.2. – С.204
3. Нанотехнологии в медицине: современное состояние, [электронный ресурс] Режим доступа: http://www.zdrav.ru. (доступ свободный, проверено 3.04.2012)

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe И КОНСОЛИДАЦИЯ ИХ В ОБЪЁМНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Бермешева О.В., Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д., Задорожный В.Ю.

Национально Исследовательский Университет «МИСиС»
Olga.Bermesheva@yandex.ru, priboy38@mail.ru, kaloshkin@misis.ru, vuz@misis.ru

Ключевые слова: механохимический синтез, сплавы-накопители водорода, наноструктурирование, водородсорбционные свойства, консолидация

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики и технологии, является технически и экономически эффективное хранение и транспортировка водорода. Среди гидридообразующих сплавов, применяемых в качестве материалов для обратимого хранения водорода, особого внимания заслуживает интерметаллическое соединение TiFe, сочетающее высокую водородсорбционную ёмкость (до 2 масс.%) в наиболее востребованном диапазоне давлений (0.5 – 1 МПа) при температурах близких к комнатной и относительно низкую стоимость.

Для получения интерметаллического соединения TiFe использовался прямой твердофазный механохимический синтез. Оптимальный режим механохимического синтеза позволяет из индивидуальных компонентов (Fe и Ti) получать интерметаллическое соединение TiFe в наноструктурированном состоянии с размером кристаллитов 8-10 нм. Одним из важнейших свойств данных образцов является то, что для них не требуется сложной процедуры активации взаимодействия с водородом по сравнению с образцами аналогичного состава изготовленными плавлением (рис.1).

Порошки интерметаллического соединения TiFe были спрессованы в объемные образцы (рис. 2а) с сохранением в них нанокристаллической структуры. Были изучены водородсорбционные свойства полученных образцов. Количество выделяемого водорода у объемного образца составило 1,0 масс. %. Максимальное количество абсорбированного водорода составила 1,4 масс. % водорода. Изотерма поглощения водорода наблюдалось в районе 1,8 МПа при комнатной температуре (рис 2а).

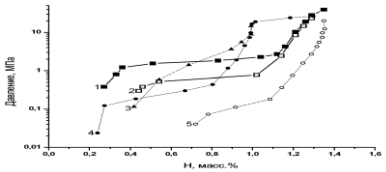


Рис. 1. Изотермы «давление – состав» абсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) водорода для нанокристаллического соединения TiFe. 1,2 – результаты, полученные в настоящей работе, t=22 ºС; 3 – данные [1], t=22 ºС; 4,5 – данные работы [2], t=25 ºС

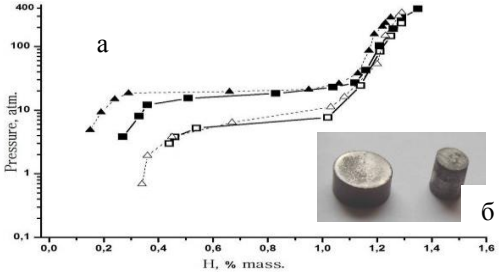


Рис. 2. а) изотермы «давление – состав» (при температуре абсорбции/десорбции 22 °С) нанокристаллического порошка сплава TiFe (квадраты) и объёмных образцов сплава TiFe (треугольники). Абсорбция водорода (открытые символы) и десорбция (закрытые символы);
б) вид консолидированных образцов TiFe

Объемные образцы интерметаллического соединения TiFe, спрессованные из порошка полученного после механического синтеза, не разрушаются в ходе нескольких циклов абсорбции/десорбции водорода и сохраняют свои водородсорбционные свойства.

Литература

1. Hideki Hotta,Toshiro Kuji Sinthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying, J. Alloys Compounds 439(2007) 221-226
2. L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen. Nanocrystalline metal hydrides//J. of Alloys and Compaunds, 1997, Vol. 253-254, pp. 70-79

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ С ПРОЦЕССОМ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1160

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Дубовсков В.В., Козаченко П.Н.

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), 346428 г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132
zhanna-bespalva@rambler.ru

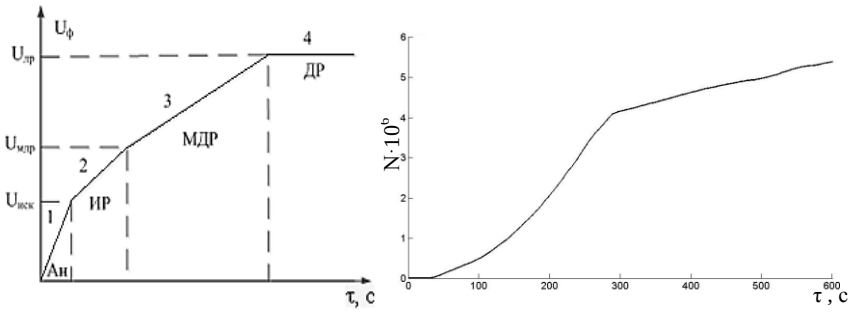
Ключевые слова: акустическая эмиссия, микродуговое оксидирование

Одним из перспективных методов модификации поверхности металлов является метод микродугового оксидирования (МДО), позволяющий получать многофункциональные оксидно-керамические покрытия (Пк) [1]. Модификация поверхностных слоев металла методом МДО сопровождается искрением, микродуговыми разрядами и выделением газа, при этом наблюдается характерное потрескивание, то есть в ходе процесса генерируются акустические сигналы. Поэтому метод акустической эмиссии (АЭ) может быть уникальным инструментом для исследования динамики процесса МДО.

Цель работы – исследовать возможность использования метода АЭ для изучения процесса формирования МДО – покрытий.

Формирование Пк осуществляли на установке, состоящей из технологического источника тока [2], гальванической ванны из нержавеющей стали с водоохлаждающей рубашкой для поддержания температуры 25±5˚С. Ванна выполняла роль противоэлектрода. Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки. Для формирования Пк использовали асимметричный импульсный ток при соотношении анодного и катодного тока, равным 1,1:0,9. МДО – покрытия получали на поверхности алюминиевого сплава 1160 из щелочного электролита, содержащего гидроксид и метасиликат натрия, молибдат аммония и вольфрамат натрия. Для регистрации акустических сигналов и их обработке использовали преобразователь акустической эмиссии, устройство согласования, плата сбора данных и ЭВМ со специально разработанным программным обеспечением.

Полная формовочная кривая напряжений при МДО состоит из четырех основных участков: анодирование (1), искрового разряда (2), микродугового (3) и дугового (4) разрядов. На рис. 1 показан эффект синхронизации данных метода АЭ с этими процессами.



а) б)

Рис. 1. Полная формовочная кривая напряжения при МДО (а) и суммарный счет выбросов АЭ (б)

В качестве информативного параметра регистрируемых акустических сигналов для обработки и построения функциональных зависимостей был использован суммарный счет выбросов акустической эмиссии N – суммарное накопление количества превышений установленного порога сигналом, регистрируемым преобразователем АЭ. Изменение суммарного счета выбросов АЭ (рис. 1б) от времени оксидирования практически полностью повторяет характер формовочной кривой при МДО (рис. 1а). Установленная взаимосвязь параметров АЭ с процессом формирования МДО покрытия может служить инструментом контроля процесса оксидирования в реальном масштабе времени.

Литература

1. Суминов И., Белкин П., Эпельфельд А., Людин В., Крит Б., Борисов А. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М, Техносфера, 2011. Том. II. 511 с.
2. Павленко А.В., Большенко А.В., Пузин В.С., Васюков И.В. Источник питания для устройств микродугового оксидирования // Известия вузов. Северо-Кавказкий регион. Технические науки. 2011. № 1. С. 69-74.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ И ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЙ МАССИВ

Беспалова Ж.И., Храменкова А.В.

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), 346428 г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132
zhanna-bespalva@rambler.ru, anna.srstu@gmail.com

Ключевые слова: композиционные покрытия, переменный асимметричный ток

Одним из перспективных направлений в области, посвященной исследованию покрытий (Пк), является разработка композиционных Пк, представляющих собой оксидные и металлокомплексные полимер-иммобилизованые системы. Они имеют большой спектр практического приложения. В настоящее время исследователей привлекает получение таких полимерных композиционных покрытий на основе металлокомплексов и оксидов молибдена, вольфрама совместно с оксидами металлов группы железа, так как они обладают высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью[1].

До настоящего времени иммобилизованные в полимерную матрицу соединения получали только химическими методами [2], поэтому использование для этих целей переменного асимметричного тока определяет новизну исследований. Так как исследования по использованию переменного асимметричного тока для получения таких Пк отсутствуют. Вместе с тем, это направление весьма перспективно. Оно позволит найти эффективное решение ряда важных технологических задач. Использование электрохимического метода для получения полимер-иммобилизованных композиционных Пк весьма привлекательно еще и тем, что он достаточно прост и экономичен по сравнению с другими методами.

Целью данной работы является получение на поверхности стали композиционных покрытий, иммобилизованных в полимерную матрицу, с использованием переменного асимметричного тока.

Формирование композиционных Пк проводили на предварительно подготовленной поверхности стали Ст 3 при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим собой две полусинусоиды разной амплитуды. Соотношение действующих средних катодного и анодного токов составляло 2:1.

Осаждение оксидов проводили на поверхности макроэлектродов размером 30х20х0,2 мм с обеих сторон из водных растворов электролитов, содержащих соли железа, кобальта, никеля, парамолибдат аммония, желатин и карбоновые оксикислоты. Противоэлектрод – нержавеющая сталь. Толщина

покрытий, определенная с помощью толщиномера ТМ – 4, составляла 13 – 15 мкм. Элементный состав и морфологию покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 с приставкой EDAX Genesis и с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT'X Thermo Scientific ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГТУ (НПИ).

Исследования показали, что в состав Пк (рис. 1) входят кобальт, никель, молибден, железо, кислород и углерод. Наличие кислорода свидетельствует об образовании оксидных фаз в Пк. Расчеты на основании рентгенофазового анализа [3] свидетельствуют о том, что вещество Пк представляет собой наночастицы размером от 10 до 70 нм.

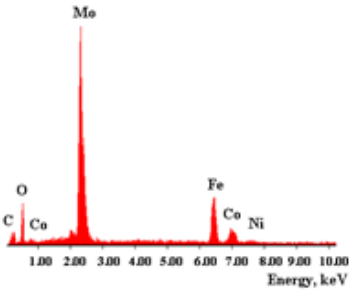


Рис. 1 Спектр элементного состава композиционного покрытия

Данные ИК спектроскопии, полученные с помощью прибора Varian 3100 FT – IR Excalibur Series, с большой долей уверенности позволяют сделать вывод, что в процессе электролиза происходит внедрение в структуру желатиновой матрицы металлов, оксидов металлов и соответственно комплексообразование.

Таким образом, проведенные исследования позволили электрохимическим методом получить на твердом носителе композиционные Пк, иммобилизованные в желатиновый массив.

Литература

1. Нагирный, В.М. Морфология поверхности электролитических осадков оксидов ванадия, кобальта и марганца / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель // ЖПХ. – 2006. – Т. 79. – Вып. 9 – С. 1459-1462
2. Mikhailov O.V. Gelatine-immobilized metallocomplexes. Moscow: Scientific World, 2004, 235 p.: Science, 1988, 303 p
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Наука, 1961. 604 с.

ВЛИЯНИЕ Ca И Ba НА РЕАКЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ Al

Бибанаева С.А., Шевченко В.Г., Сарабьев В.И.*, Павловец Г.Я., Есилевич Д.А.**

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
** ФГУП ФНПЦ «НИИ прикладной химии», г. Сергиев Посад*
*** Военная Академия РВСН, г. Москва*

Ключевые слова: порошки алюминия, металлическое горючее, ультра- и нанодисперсные, реакционная активность

Одной из перспективных областей применения щелочно-земельных металлов представляется использование их в качестве легирующих добавок в порошки алюминия, который, как известно, используются для увеличения эффективности энергетических конденсированных систем. Такое заключение связано с тем, что щелочно-земельные элементы обладают высокой реакционной активностью при взаимодействии с кислородом воздуха и поверхностной активностью по отношению к алюминию.

В работе представлены результаты изучения активности порошков алюминия легированных кальцием и барием. В качестве эталона, позволяющего оценить величину эффекта, полученного в результате легирования, использовался мелкодисперсный порошок алюминия. Удельная поверхность изученных порошков составляла около 0,3 $м^2/г$, масса навески – 5 мг, скорость нагрева на воздухе 10 °С/мин. до 1500 °С. Методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) определили следующие характеристики: температуру начала окисления $T_{н.ок.}$; максимальную скорость окисления $V_{max.ок.}$; полноту окисления λ; удельный экзотермический эффект окисления $Q_{экз.эф.}$. Легирование порошков алюминия ЩЗМ снижает температуру окисления на 6,95% (Ba) и 4,1% (Ca), повышает полноту окисления в 5,8 раза (Ba) и 3,6 раза (Ca), повышает величину удельного экзотермического эффекта в 3,1 раза (Ba) и 3,3 раза (Ca).

Это является следствием процессов фазообразования на поверхности частиц при окислении. Образующиеся наноразмерные слои продуктов взаимодействия теряют свои защитные свойства при более низких температурах, что способствует повышению реакционной активности алюминия.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ TiNi, ПОЛУЧЕННОГО ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСПЛАВА ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

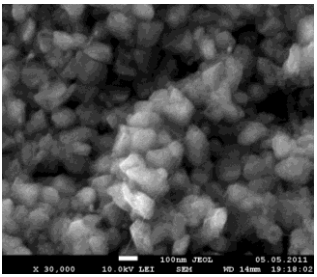
Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Юркова А.П.

Кубанский государственный технологический университет, Россия
blednova@mail.ru; ruspiter5@mail.ru

Ключевые слова: термический перенос масс, осаждение из расплава, эффект памяти формы, покрытия

Одной из разновидностей метода химического осаждения, позволяющего получать поверхностные слои различной толщины, является селективное осаждение из расплава легкоплавких металлов в условиях градиента температур, основанное на принципе термического переноса масс. К преимуществам метода относится возможность осаждения покрытий контролируемой толщины с низким уровнем дефектов и внутренних напряжений, отсутствием микропор. Метод позволяет наносить равномерные по толщине покрытия на сложной поверхности, в т.ч. на внутренние поверхности трубок и отверстий, что невозможно другими распространенными методами CVD и PVD. Оптимальное протекание процесса осаждения происходит при температурах 500-1100^{o}C. Нагревание обрабатываемой детали до указанных температур обеспечивает локализацию процесса у поверхности детали, хорошую очистку от окисных пленок при высокой смачиваемости поверхности, что, в свою очередь, обеспечивает хорошую адгезию. Формирование покрытия происходит путем последовательного наслоения осаждаемого материала. При высоких температурах активизируется процесс твердофазной диффузии элементов между покрытием и подложкой. Термический перенос массы в жидкометаллических теплоносителях (Pb, Pb-Bi)становится заметным при температуре около 500-600^{o}C с разностью температур в системе порядка нескольких десятков градусов и значительно усиливается в случае перепада температур более 150-200^{o}C, а при температуре более 700^{o}C интенсивность этого процесса находится в линейной зависимости от температуры и скорости. В расплаве свинца интенсивный перенос масс наблюдается при перепаде температур порядка 150-300^{o}C.

Формирование покрытия TiNi производилось методом термического перенос масс в специально разработанном технологическом комплексе (Пат. № 2430191) по технологии, описанной в патенте № 2354750. Анализ структуры покрытия в различных зонах по толщине свидетельствует о формировании наноструктурированного покрытия с размером зерна менее 100 нм. Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре полученное покрытие состоит из аустенитной B2 фазы с кубической решеткой (≈72-73,5 %), мартенситной фазы B19´ с моноклинной решеткой (≈24,5 -25 %), Ni_3Ti (≈0,5-,1.0 %) и Ti_2Ni (≈0,5-1,0 %).

а) 

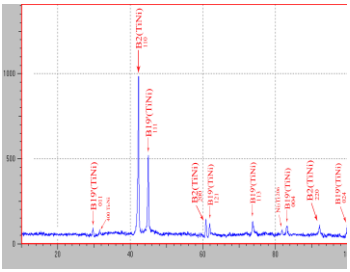
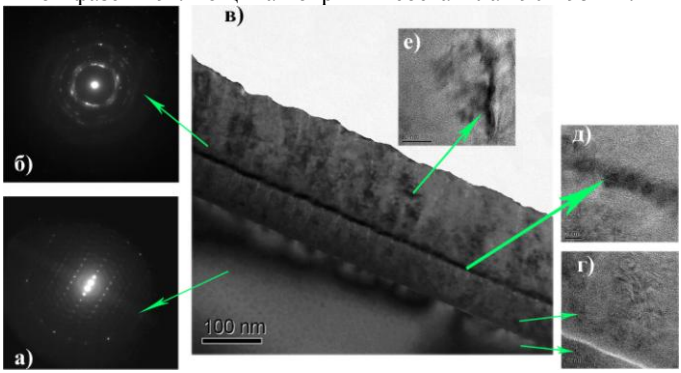
б) 

Рис. 1. рентгенограмма покрытия TiNi –а);
микроструктура покрытия TiNi× 30000 –б)

Исследование покрытия TiNi методом просвечивающей микроскопии показывает наличие нескольких зон; первый слой толщиной 65 нм мелкодисперсный с размером частиц несколько нанометров, второй слой состоит из одного ряда кристаллических частиц размером 5-7 нм (рис. 2). Между зернами аустенитной структуры расположены интерметаллидные частицы Ti_2Ni. Частицы Ni_3Ti размером 15-50 нм находятся в центре аустенитной структуры. В покрытии присутствуют фрагменты игольчатой структуры, относящиеся к мартенситной фазе B19´. Тощина покрытия составила 190-195 нм.



Таким образом, поверхностные слои TiNi, сформированные методом термического переноса масс в условиях градиента температур, имеют наноразмерную структуру и по фазовому составу обеспечивают проявление эффекта памяти формы.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА В МЕДИЦИНЕ

Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91;
chemi4@rambler.ru

Ключевые слова: биоматериалы, кремнийзамещенный гидроксиапатит, фторзамещенный гидроксиапатит

Используемые в настоящее время в медицине технологии и способы лечения требуют во все больших количествах новых материалов, способных повысить их эффективность и ускорить сроки восстановления пациентов. Возросший в последние годы интерес к кальций - фосфатным материалам и, в частности, к апатитам кальция обусловлен их уникальными свойствами и широким спектром применения. Особое место среди материалов данного класса занимает гидроксиапатит (ГАП), являющийся кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костной ткани. Однако материалы на его основе имеют некоторые недостатки: низкая скорость биорезорбции in vivo, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани, низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях.

Одним из известных способов повышения резорбируемости материалов на основе ГАП является химическое модифицирование. Ионное замещение в структуре ГАП открывает возможности для получения материалов с улучшенными механическими свойствами и биоактивностью. Особый интерес представляет ГАП, модифицированный фторид- и силикат-ионом.

Введение фтора позволяет улучшить стабильность материала в химически активной среде человеческого, увеличить устойчивость к биодеградации. Кроме того, фтор является микроэлементом, необходимым для роста и обеспечения сохранности костей, а также естественным стимулятором образования костной ткани, формирования эмали и дентина зубной ткани.

Замещение фосфорнокислых ионов на силикатные увеличит жизнедеятельность клеток остеобласта по сравнению с чистой фазой ГАП, позволит улучшить биоактивность, увеличить растворимость материала, создать более тонкую микроструктуру. Кремний так же необходим для формирования всех видов тканей организма, в том числе, основного вещества костной ткани и хряща, поскольку его физиологическая роль связана, в основном, с синтезом гликозаминогликанов и коллагена.

С целью получения материалов с улучшенными механическими свойствами и биоактивностью авторами были проведены работы по синтезу мо-

дифицированного ГАП (фтор- и кремнийзамещенного) с различным уровнем замещающего иона методом осаждения из растворов:

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + xF^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x + xOH^-$

(x = 1; 1.5; 2)

$10Ca(OH)_2 + (6-x)H_3PO_4 + xSi(OR)_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x} + 4xROH + (18-3x)H_2O$

(R = Et; x = 0.5; 1)

Исследование полученных образцов осуществлялось методами ИК-спектроскопии (Spectrum One; Nicolet 6700, FT-IR), рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 700), электронной сканирующей микроскопии (JEOL JSM 6390 LA с энерго-дисперсионным анализатором), вычисление параметров элементарных ячеек для оценки влияния на них степени замещения выполняли на основе порошковых рентгенограмм с использованием программы «Celref».

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что полученные образцы имеют субмикронные размеры, что может представлять интерес для разработчиков фармпрепаратов, ориентирующихся на применение биологически активных веществ в нанодисперсном виде.

Проведение комплекса токсикологических испытаний, а также исследований прикладного характера для оценки влияния уровня замещающего иона на медико-биологическую эффективность полученного биоматериала, позволят определить пригодность и условия применения полученных материалов в качестве компонентов целевых фармацевтических композиций.

Результаты исследований послужат заделом для разработки методов синтеза группы лекарственных препаратов комбинированного действия, что в перспективе позволит подготовить к внедрению в лечебную практику ряд препаратов медицинского и санитарно-гигиенического назначения.

Работа выполняется при финансовой поддержке программ Президиума УрО РАН, молодежного гранта №11-3-ИП-676.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ НЕРАВНОВЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н.

Научно-исследовательский физико-технический институт ФГПОУ ВПО Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. № 23/3
boldin@nifti.unn.ru

Ключевые слова: электроимпульсное спекание, керамика, оксид алюминия

В работе описаны результаты исследований влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) (температуры спекания, скорости нагрева и охлаждения, времени изотермической выдержки, величины приложенной нагрузки) на физико-механические свойства керамики на основе Al_2O_3.

В качестве объекта исследования в работе использовался чистый (99.98%) порошок α-Al_2O_3 дисперсностью 0.85-1.0 мкм (Alfa-Aesar). Электроимпульсное плазменное спекание порошка проводилось на установке «Dr. Sinter SPS-625». Скорость нагрева варьировалась от 5 до 2500 °С/мин, время изотермической выдержки не превышало 30 минут, давление изменялось от 25 до 100 МПа. Спекание проводилось в вакууме (5 Па) и в атмосфере аргона. Температура процесса контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Анализ микроструктуры образцов проводился с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Твердость по Виккерсу (H_V) и трещиностойкость по Палмквисту (K_{IC}) измерялась на микротвердомере «Struers Duramin-5».

Исследование кинетики спекания показало, что консолидация порошка α-Al_2O_3 проходит в интервале температур 1260 - 1440 ^{0}C, что существенно ниже характерных температур получения Al_2O_3-керамики методом горячего прессования (T ~ 1600-1700 0C).

Анализ влияния времени выдержки при оптимальной температуре спекания на параметры структуры и механических свойств показывает, что керамика Al_2O_3 после изотермической выдержки при $T_{спек}$=1440 ^{0}C в течении 1 мин, имеет размер зерна d=7 мкм, плотность ρ 99.5% (ρ=3.970 г/см3), H_V=16.7 ГПа, K_{IC} = 3.0 МПа•м$^{1/2}$. Увеличение длительности выдержки до 3 мин приводит к увеличению размера зерна до d=10 мкм, повышению плотности до 99.7% (ρ=3.978 г/см3) и снижению твердости и трещиностойкости до H_V=16.5 ГПа и K_{IC} = 2.8 МПа•м$^{1/2}$, соответственно. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 30 мин приводит к формированию крупнозернистой высоко-

плотной структуры (d=250 мкм, ρ=3.986 г/см (99.9%)), а также к снижению H_V и K_{IC} до 15.8 ГПа и 1.1 МПа•м$^{1/2}$, соответственно.

Исследование влияния скорости ЭИПС на параметры структуры и физико-механические свойства оксида алюминия показывает, что нагрев со скоростью Vн= 2500 0С/мин позволяет в керамике Al_2O_3 сформировать высокую концентрацию неравновесных дефектов (вакансий), что при дальнейшем отжиге позволяет получить однородную мелкозернистую структуру (d=1.5 мкм) с высокими прочностными характеристиками (H_V = 20 ГПа, K_{IC} = 3.6 МПа•м$^{1/2}$).

Проведены исследования влияния температуры и времени отжига на структуру и физико-механические свойства керамики Al_2O_3, спеченной при различных температурах и скоростях нагрева. Показано, что увеличение степени неравновесности структуры спеченной керамики, обусловленное увеличением скорости нагрева, приводит к повышению интенсивности разупрочнения оксида алюминия (снижение твердости) при последующей изотермической выдержке.

В работе представлена качественная модель влияния температурно-скоростных условий спекания на закономерности эволюции дефектной структуры и физико-механических свойств однофазных керамик.

Авторы благодарят за поддержку ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.», ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-C-O-N

Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский пр., 4,164

andreybondarev@ymail.com

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия, магнетронное распыление, трибология

В последнее время все большее применение находят многокомпонентные наноструктурированные покрытия. Покрытия на основе карбонитридов переходных металлов в значительной степени улучшают механические свойства и увеличивают время эксплуатации промышленного инструмента за счет высокой твердости, коррозионной стойкости, низкого коэффициента трения и стойкости к абразивному износу. Известно, что при очень высоких скоростях обработки необходимо повысить жаростойкость покрытий и снизить температуру в зоне непосредственного контакта с покрытием, что возможно за счет снижении коэффициента трения. В данной работе представлено исследование структуры, механических и трибологических свойств покрытий Ti-Al-C-O-N. С целью снижения коэффициента трения при повышенных температурах покрытия в системе Ti-Al-C-O-N были дополнительно легированы Mo и W, элементами, образующими фазы Магнели, которые являются высокотемпературными твердыми смазками за счет низких энергий связи между атомными плоскостями в кристаллической решетке.

Мишень $Ti_2AlC+Al_2O_3$ была изготовлена методом силового СВС-компактирования. Магнетронное распыление проводилось в газовой среде $Ar+N_2$ при содержании азота 10, 15 и 25%. Использовались следующие параметры осаждения покрытий: ток магнетрона 2 А, рабочее давление в вакуумной камере 0,15 Па, напряжение смещения на подложке -250 В, температура подложки 350 °С,. Покрытия осаждались на монокристаллический кремний (001), никелевый сплав ХН65ВМТЮ, твердый сплав WC - 6% Co. Структура покрытий исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Измерение механических свойств проводилось на нанотвердомере (Nano Hardness Tester, CSM Instruments) по методу Оливера-Фарра с использованием индентора Берковича при нагрузке 4 мН. Трибологические свойства покрытий (коэффициент трения, приведенный износ) измерялись с помощью машины трения (Tribometer, CSM Instruments) по схеме “шарик-диск” при нагрузке 5 Н и линейной скорости 10 см/с. В качестве контртела использовался шарик WC – 6 % Co диаметром 3 мм. Трибологические свойства покрытий при повышенных температурах в паре с шари-

ком из Al_2O_3 и диаметром 6 мм определялись с помощью машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments).

Полученные результаты СЭМ поперечного излома показывают, что покрытия Ti-Al-C-O-N обладают плотной структурой с отсутствием колонных зерен. Анализ дифракционных пиков показал, что основу покрытий в системе Ti-Al-C-O-N составляла кристаллическая фаза с ГЦК структурой на основе карбонитрида титана без выраженной текстуры. Параметр решетки покрытий составлял 4.24 – 4.25 А. Для всех покрытий установлены зависимости механических свойств от содержания азота в смеси, максимальная твердость покрытий составила 37 ГПа (Ar + 15 % N_2). Коэффициент трения полученных покрытий не превышал 0.3 на стадии установившегося режима трения, приведенный износ покрытий составил 10^{-7} мм^3/м×Н. Для проведения трибологических испытаний при повышенных температурах было выбрано покрытие Ti-Al-C-O-N с максимальной твердостью и минимальным приведенным износом при комнатной температуре. Несмотря на то, что покрытия в данной системе продемонстрировали высокую износостойкость при 500 и 700 °С, износ составлял 10^{-6} мм^3/м×Н, коэффициент трения при обеих температур составлял 0.9. Введение вольфрама в состав позволило снизить коэффициент трения до 0.7 и 0.5 при 500 и 700 °С соответственно. Согласно результатам РФА добавление легирующих элементов не приводит к изменениям структуры покрытий: положение и относительная интенсивность дифракционных пиков не меняется, период решетки ГЦК фазы составляет 4.24 А. После отжига покрытий при 700 °С на дифрактограмме были обнаружены пики оксидов вольфрама. Таким образом, показано, что введение металлов (Mo, W), образующих оксидные фазы с низким коэффициентом трения, является эффективным способом повышения трибологических свойств, особенно при повышенных температурах.

ОБ ОЦЕНКЕ МАКРОРОТАЦИИ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ПО МАРШРУТУ С

Бондаренко С.И., Периг А.В., Бондаренко Е.А.

Донбасская государственная машиностроительная академия,
ул. Шкадинова 72, Краматорск, Украина, 84313
alexander.perig@dgma.donetsk.ua

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, маршрут С, макроскопическая ротация, физическое моделирование, исходные прямоугольные делительные сетки

Целью работы является выполнение экспериментального анализа характера деформирования физической модели заготовки после первых двух проходов равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту *С* через Iwahashi-штамп с $2\theta=90°$ (рис. 1). В рамках решения поставленной задачи была построена экспериментально-теоретическая оценка, удовлетворительно описывающая экспериментально наблюдаемые трансформации исходной прямоугольной делительной сетки, нанесенной на гладкую поверхность одного из двух свинцовых исходных полуцилиндров, образующих первоначальную заготовку.

Если после первого прохода РКУП имеет место преобразование исходного квадрата делительной сетки в параллелограмм, то для каждого из последующих проходов текущий параллелограмм деформированной делительной сетки преобразуется в последующий параллелограмм, что существенно усложняет расчет деформированного состояния материала при многопроходном РКУП. Поэтому как первое приближение для описания суммарного конечного формоизменения и экспериментально наблюдаемой картины результирующей деформации модели заготовки введём параметр α, характеризующий суперпозицию последовательных конечных деформаций (рис. 1). В рамках метода конечных деформаций в качестве меры макроскопической ротации и, следовательно, относительного поворота ячейки деформированной делительной сетки при многопроходном РКУП был принят угол α направления главных осей течения в деформированном состоянии. Для каждого из проходов введенный угол α определялся как угол наклона большой оси вписанного в деформированный параллелограмм эллипса к направлению течения материала. На рис. 1 приведены графики изменения угла ротации α в зависимости от безразмерной исходной вертикальной координаты y_0/a для трёх выбранных столбцов №2 (рис. 1*а*), №5 (рис. 1*б*) и №9 (рис. 1*в*) среди узлов начальной прямоугольной делительной сетки. При этом на рис. 1 точки и полиномиальные аппроксимации для угла α после первого прохода РКУП обозначены белыми маркерами (○○○) и тонкими (─) линиями, а после второго прохода – черными маркерами (●●●) и жирными (▬) линиями соответственно.

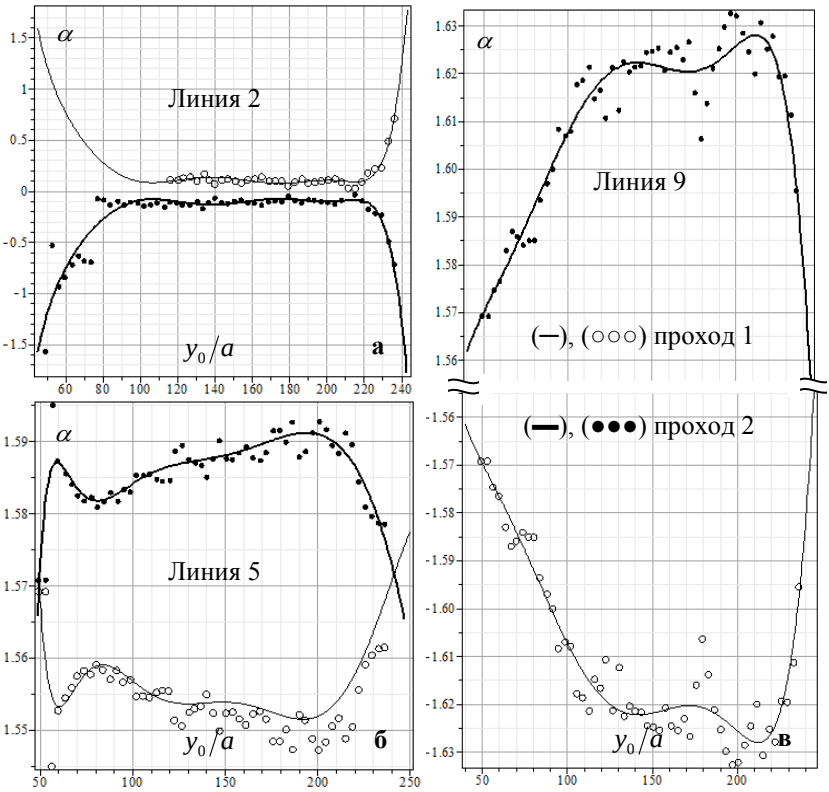


Рис. 1. Экспериментальные зависимости для угла α направления главных осей течения в деформированном состоянии при РКУП свинцовой модели через Iwahashi-штамп с $2\theta=90°$ по маршруту *C* для трёх выбранных столбцов №2 (*а*), №5 (*б*) и №9 (*в*) исходной прямоугольной делительной сетки в зависимости от безразмерной вертикальной координаты y_0/a

Представленные на рис. 1 экспериментально-теоретические результаты физического моделирования, полученные в результате анализа конечных формоизменений исходной прямоугольной делительной сетки первых двух проходов РКУП по маршруту *C*, подтверждают экспериментально-наблюдаемые результаты, касающиеся снижения неравномерности деформированного состояния обрабатываемого материала заготовки после четного количества проходов и повышения неравномерности деформаций после нечетного количества проходов.

СОЗДАНИЕ БОЛОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Бортников С.Г., Алиев В.Ш.

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
630090,Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 13
aliev@thermo.isp.nsc.ru

Ключевые слова: диоксид ванадия, тонкие пленки, микроболометр, фазовый переход полупроводник-металл

Большинство неохлаждаемых приемников ИК-излучения – это микроболометрические матрицы (10^5 – 10^6 пикселей), расположенные в фокальной плоскости ИК-оптической системы и работающие при комнатной температуре [1]. Поглощенное ИК-излучение изменяет сопротивление микроболометра, которое может быть считано и, таким образом, может быть определена мощность падающего излучения. Чувствительный материал микроболометра должен иметь высокий температурный коэффициент сопротивления (ТКС) $\beta = (1/R)\Delta R / \Delta T$. Обычно в качестве такого материала используются тонкие аморфные пленки VO_2, у которых ТКС≈3 % при комнатной температуре. В данной работе нами были исследованы свойства болометрической структуры на основе поликристаллической пленки VO_2, полученной методом ионно-лучевого распыления-осаждения с ассистированием [2]. Для определения фазового состава и топографии поверхности пленки VO_2 применяли методы ДБЭО и АСМ.

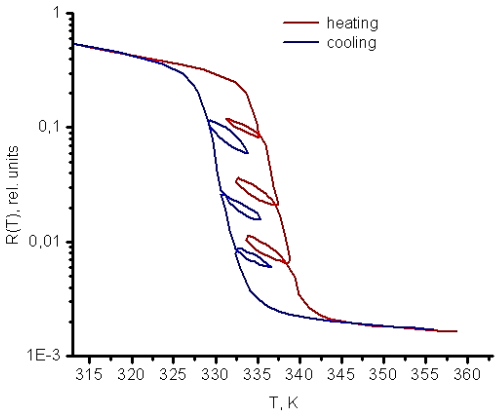


Рис. 1. Зависимость R(T) с малыми петлями гистерезиса при фазовом переходе полупроводник-металл

В выращенной поликристаллической пленке VO_2 (толщина 140 нм) наблюдался резкий фазовый переход полупроводник-металл (ФППМ) при T≈68ºC с изменением сопротивления более чем в 10^2 (рис. 1).

Была исследована чувствительность болометрической структуры к ИК-излучению в области ФППМ. Максимальный ТКС для VO_2 пленок в области ФППМ составил около 0.34 (34%) (рис. 2).

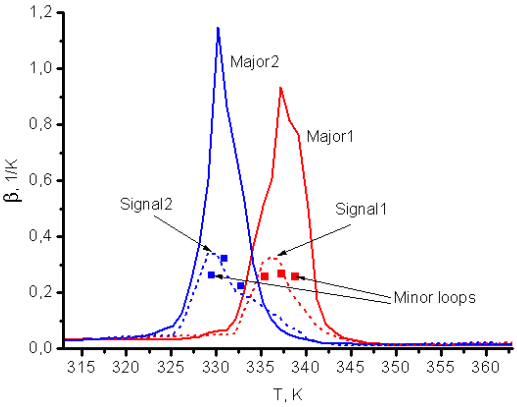


Рис. 2. ТКС болометрической структуры вблизи фазового перехода металл-полупроводник: Major1, Major2 – расчётное значения полученные путём дифференцирования температурной зависимости R(T), Minor loops – рассчитанные по наклону малых петель гистерезиса, Signal1, Signal2 – рассчитанные по ИК фотосигналу

Наличие малых петель гистерезиса на главной петле сильно снижает возможный (максимально достижимый) ТКС, которому отвечают кривые Major1 и Major2. Кроме этого, при работе болометра в области ФППМ слоевое сопротивление пленки составляет около 10 kΩ/□, что в 25 раз ниже слоевого сопротивления болометра, работающего при комнатной температуре. Поэтому можно ожидать, что тепловые шумы структуры будут значительно меньше.

Литература

1. B. E. Cole, R. E. Higashi and R. A. Wood, Proc. IEEE 86, 1679 (1998).
2. Ch.-Ch. Lee, J-Ch. Hsu, D.T. Wei, J.-H. Lin, Thin Solid Films 308-309, 74-78 (1997).

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭКРАНОВ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Буй А.Н., Гришин С.А., Петюк А.Л., Гришин С.С.

Институт физики НАН Беларуси, 220090, Минск, Логойский тракт, 22
srbas@open.by

Ключевые слова: магнитные наноструктуры, многослойные пленочные магнитные экраны, композиционные магнитные материалы, автоматизированная система для сканирования магнитных полей

К научной и специальной аппаратуре, устанавливаемой на подвижных объектах, предъявляются жесткие требования к электромагнитному экранированию, электромагнитной совместимости весогабаритным и энергетическим параметрам.

Экранирование является одним из самых эффективных средств подавления или ослабления вредных электромагнитных помех. Особенно эффективны многослойные магнитные экраны. Основной вклад в массогабаритные характеристики вносят блоки питания, выполненные на основе массивных магнитных сердечников. Поэтому актуальной задачей является замена таких сердечников на магнитные сердечники из композиционных магнитных материалов, обладающие повышенной эффективностью.

Для проведения экспериментальных исследований свойств многослойных магнитных экранов и изделий из композиционных магнитных материалов был создан аппаратно-программный комплекс, который позволяет измерять в режиме автоматического сканирования три компоненты магнитного поля; строить картину распределения поля;, задавать внешние воздействующие магнитные поля с помощью токовых катушек; проводить намагничивание и размагничивание исследуемых образцов; снимать и обрабатывать сигналы с электронных модулей.

С помощью аппаратно-программного комплекса возможно определять неоднородность намагничивания изделий, коэффициенты экранирования и размеры рабочих зон магнитных экранов, изучать влияния экранов, внешних переменных и постоянных магнитных полей и температурных воздействий на показания сенсорных и электронных модулей.

Приводятся результаты исследований экранов на основе пленочных наноструктур электролитически осажденных сплавов *Fe–Ni* и сердечников из композиционных материалов, изготовленных в НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

КАТОДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ SiO_2 – C

Букатюк В.В., Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф.

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина
v.bukatyuk@gmail.com, mandzyuk_vova@rambler.ru, myrif@rambler.ru

Ключевые слова: пирогенный кремнезем, нанокомпозит SiO_2 – C, пористая структура, удельная емкость, удельная энергия

Современные достижения в области неорганической химии, которые касаются получения материалов с частицами нанометрического масштаба, дают надежду, что в ближайшее время на их основе будут созданы новые электродные материалы для литиевых электрохимических источников с высокой энергетической способностью, которые удовлетворят запросы по разработке мощных систем генерации и хранения электрической энергии для возобновляемой энергетики, электромобилестроения и других электротехнических устройств. Наиболее пригодным для интеркаляционных процессов токообразования в таких источниках являются материалы с канальной или слоистой структурой. Электродные материалы должны иметь высокую электропроводимость, сорбционную емкость по отношению к ионам лития, их структура должна обеспечивать быстрый транспорт лития к месту их локализации.

Одним из таких материалов может быть пирогенный кремнезем (аэросил), полученный методом сжигания пары тетрахлорида кремния в водородно-воздушном пламени при температуре 1100-1400°C. Структурными мотивами рентгеноаморфного SiO_2 являются короткие разветвляющиеся цепные кластеры длинной 0,6-2,4 нм (рис. 1, а), сформированные линейной конденсацией тетраэдров SiO_4. Соединяясь вместе эти кластеры формируют трехмерную канальную структуру кремнезема (рис. 1, б).

Благодаря высокоразвитой пористой каркасной структуре пирогенный кремнезем можно применять в качестве электродного материала для литиевых источников питания. Основной проблемой для такого применения является низкая электропроводимость аэросила (по данным импедансной спектроскопии удельная электропроводимость аэросила марки А-300 составляет 0,14 мкОм$^{-1}$·м$^{-1}$). Поэтому при формировании электродной смеси необходимо применять электропроводящие добавки. Однако таким способом нельзя предоставить электропроводимость всей поверхности наночастиц. Свободный доступ электронов обеспечивается к поверхности только тех микроглобул, которые расположены извне агрегатов и контактируют с сажей. Более высокой энергетической емкости материала можно достичь в результате применения композитного материала на основе наноразмерных частиц оксида и токопроводящей добавки.

Электродный материал получали путем осаждения двухмерных графитовых слоев (графена) слоев на поверхности частиц SiO_2. Содержимое графена в композите составляло 16 ÷ 20 вес.%. Полученный таким образом материал обладал по сравнению с исходным материалом большей удельной электропроводимостью. Ее значение составляло 49 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$.

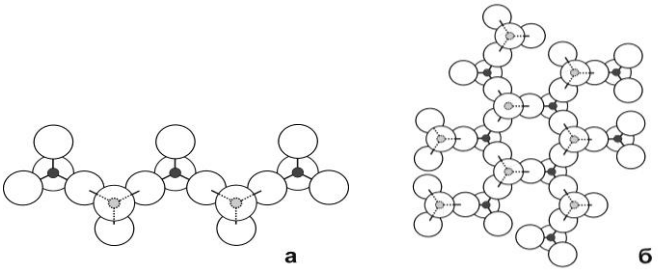


Рис. 1. Цепной мотив в структуре аморфного SiO_2, сформированный линейною конденсацией тетраэдров SiO_4 (а) и фрагмент структуры кремнезему (б)

На основе полученного композита был сформирован электрохимический элемент, в котором в качестве анода использовался металлический литий, а электролитом служил 1 М раствор $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне. Электрохимическое внедрение ионов лития проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 40 $мкА/см^2$. Используя зависимость напряжения элемента от времени разряда, были рассчитаны значения удельной емкости $C_{уд}$ и удельной энергии $E_{уд}$. Согласно полученным данным, электрохимический элемент на основе композита SiO_2 – С обладает очень высокой удельной емкостью, которая составляет 3272 мА·ч/г. Площадь под разрядной кривой $U = f(C_{уд})$ (рис. 2) являет величину удельной энергии и равна 6334 Вт·ч/кг.

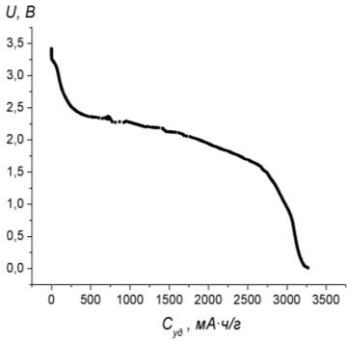


Рис. 2. Разрядная кривая электрохимического элемента на основе композита SiO_2

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Булатов Т.А., Елекбаева С.Ж., Кетов С.В.

НИТУ «МИСиС» 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
dp42@yandex.ru; ketov.sergey@gmail.com

Ключевые слова: Гексаферрит стронция, магнитные материалы, наноматериалы, механическое измельчение

Благодаря своим высоким магнитным свойствам, химической устойчивости и низкой стоимости гексаферрит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ нашел широкое применение в производстве постоянных магнитов. Увеличения магнитных свойств этого материала, в частности, коэрцитивной силы, можно добиться путем получения стронциевого феррита в нанокристаллическом состоянии, например, с помощью механической активации и последующей термической обработки [1,2]. В этом случае удается повысить коэрцитивную силу ($\mu_0 H_{ci}$) до величин более 0,4 Тл. Конечное состояние порошка гексаферрита стронция во многом зависит от условий механоактивационной обработки, например, от среды измельчения. В данной работе исследовались структурные изменения в порошке гексаферрита стронция при измельчении в воде и толуоле, а также при последующем высокотемпературном отжиге при температуре 1000^{o}C. Одновременно изучались изменения магнитных свойств порошков.

Измельчение порошка проводилось в планетарной шаровой мельнице САНД-1 со скоростью вращения водила 230 об/мин.. Фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния и величины микродеформации определялись методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Co-K_α излучение). Распределение частиц по размерам было исследовано на лазерном анализаторе Fritsch Analysette-22 Nanotech. Кроме того, методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-6700F была исследована морфология частиц порошка. Магнитные свойства измерялись на вибромагнетометре LDJ VSM – 9600 при комнатной температуре.

Измельчение крупнозернистого порошка приводит к значительному уменьшению размера частиц порошка, снижению размера областей когерентного рассеивания и увеличению микродеформации решетки фазы $SrFe_{12}O_{19}$. При измельчении в толуоле изменений фазового состава не наблюдалось, в то время, как при измельчении в воде формируется фаза оксида железа Fe_2O_3 с решеткой типа H1.1.

При измельчении в обеих средах остаточная намагниченность и намагниченность насыщения уменьшаются, а коэрцитивная сила меняется слабо с увеличением продолжительности измельчения. В результате последующего отжига магнитные свойства порошка гексаферрита стронция резко увеличи-

ваются, что обусловлено формированием нанокристаллической структуры. На рис. 1 в качестве примера представлен снимок отожженного порошка, который измельчался в воде в течение 12ч.

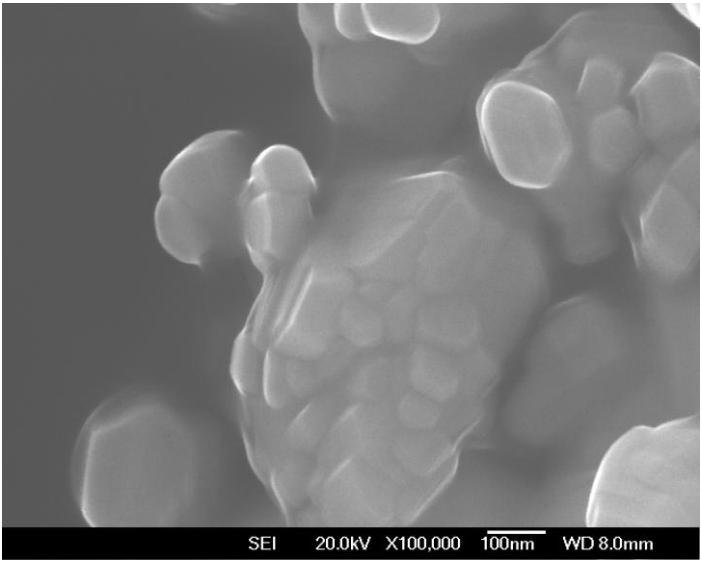


Рис. 1. Микрофотография порошка, измельченного в воде в течение 12 часов и отожженного при 1000°С в течение 1 часа

Для отожженных порошков характерны следующие свойства: $\mu_0 H_{ci}$ = 0,42 ÷ 0,49 Тл, B_r = 0,23 ÷ 0,24 Тл, $(BH)_{max}$ = 8.0-9.6 МДж/м^3. Магнитные свойства отожженных порошков зависят от среды и длительности процесса измельчения.

Литература

1. **Ketov S.V.**, Yagodkin Yu.D., Lebed A.L., Chernopyatova Yu.V., Khlopkov K. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $SrFe_{12}O_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing // *J. Magn. Magn. Mater*.– **300** (2006), Issue 1, p. e479-e481
2. **Ketov S.V.,** Yagodkin Yu.D., Menushenkov V.P., Structure and magnetic properties of strontium ferrite anisotropic powderwith nanocrystalline structure//*J. Alloys and Compd.,* **510** (2011) 1065-1068

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ВИСКЕРОВ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ

Бурмистров И.Н.[1], Панова Л.Г.[1], Кузнецов Д.В.[2], Щетинин И.В.[2], Горшенков М.В.[2], Миляева С.И.[2], Юсупов Х.У.[1]

[1]Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

[2]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

glas100@yandex.ru

Ключевые слова: полититанаты калия, вискеры, кристаллическая фаза, перекристаллизация, наноструктура

Одним из перспективных направлений повышения прочностных характеристик композитов является на микро- и нанармирование. Большое внимание исследователей в этой области привлекают оксидные субмикро- и наноразмерные нитевидные кристаллы – вискеры. Как правило, вискеры имеют почти идеальную, бездефектную монокристаллическую структуру, благодаря которой их прочностные свойства близки к теоретической прочности. Один из таких материалов - титанаты калия (ТК).

Целью данной работы является исследование влияния параметров синтеза на размеры и структуру вискеров ТК.

ТК синтезировали по технологии кристаллизации из смеси расплава гидроксида и нитрата калия и диоксида титана. Если данный синтез проводить при температуре 450 °С, то формируется слоистая рентгеноаморфная структура ТК (рис. 1,2).

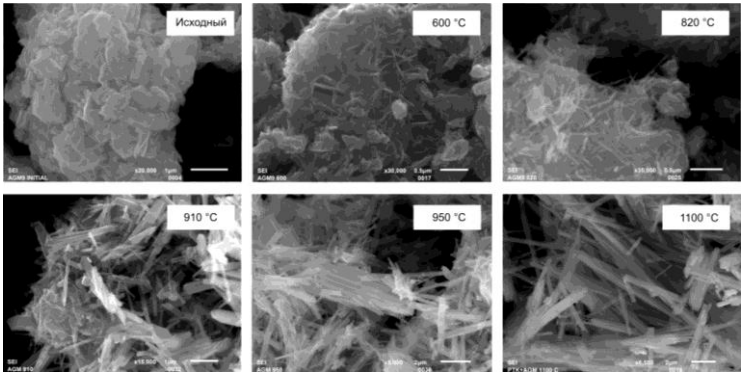


Рис. 1. Перекристаллизация слоистых аморфных ТК в вискеры

При прокаливании аморфного ТК происходит снижение содержания аморфной фазы (рис. 3).

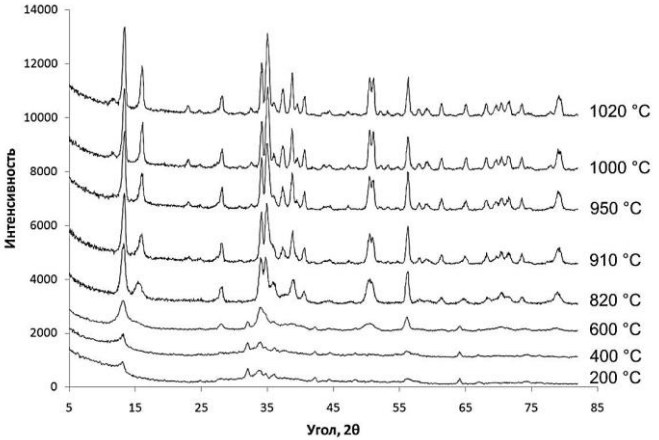


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ТК прокаленных при различных температурах

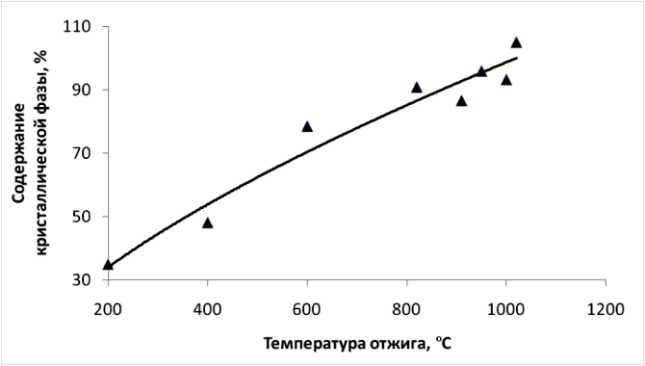


Рис. 3. Зависимость содержания кристаллической фазы в ТК от термообработки

Степень кристалличности также растет при увеличении времени прокаливания ТК при постоянной температуре. Причем интенсивность некоторых линий возрастает по сравнению с эталонной для кристаллического состояния более чем в 2 раза, это свидетельствует об образовании текстуры (при обработке ТК менее 5 минут отмечено безтекстурное состояние).

Исследования процесса перекристаллизации различных модификаций ТК показали, что путем изменения параметров синтеза рентгеноаморфного ТК можно регулировать размеры и полидисперсность получаемых вискеров.

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Бушкова В.С.

Прикарпатский национальный университет имени В. Стефаника
76025, ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, Украина
bushkovavira@rambler.ru

Ключевые слова: феррит, сегнетоэлектрик, композит

В связи с развитием в последние годы нового направления в науке – спинтроники и поиском новых композиционных материалов значительное внимание уделяется созданию и исследованию магнитоэлектрических композитов на основе ферритовых и пьезоэлектрических компонент из-за возможности их применения в многофункциональных приборах. Такие материалы обладают всеми свойствами феррита и пьезоэлектрика и, кроме того, магнитоэлектрическими свойствами, которые проявляются в возникновении магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Механизм появления МЭ - эффекта в этом случае основан на возникновении электрического поля в пьезомагнитной компоненте при механическом воздействии магнитной фазы вследствие магнитострикции.

В данной работе приводятся результаты электрических исследований композитов системы $(1\text{-}x)\,MgFe_2O_4 - x\,BaTiO_3$, где x = 0.0; 12.5; 25.0; 37.5; 50.0; 62.5 объемних %. Ферромагнитным материалом данного композита служил феррит $MgFe_2O_4$, который был получен с помощью метода золь-гель с участием автогорения, используя нитраты соответствующих металлов и лимонную кислоту в стехиометрическом соотношении. В качестве сегнетоэлектрической фазы выбран титанат бария, который был получен с помощью помола смеси порошков диоксида TiO_2 и карбоната $BaCO_3$, взятых в стехиометрической пропорции. Смесь порошков реагентов служила исходной шихтой для спекания при температуре 950 °С. После помола проводилось завершающее спекание порошков при температуре 1250 °С в атмосфере воздуха с медленным охлаждением образцов. Композиты были получены последовательным смешиванием исходных компонент и прессованием в таблетки диаметром 1,7 см и высотой около 0,1 см при давлении 35 МПа. Данные образцы подвергались обжигу при температуре 1280 ˚С напротяжении 7 часов в атмосфере воздуха с медленным охлаждением.

Фазовый состав контролировали рентгеноструктурным анализом, который проводился на установке Дрон-3. Проведенный анализ подтвердил существование в синтезированных композитах магнитной фазы со структурой шпинели и сегнетоэлектрической - со структурой перовскита. Измерение полного комплексного импеданса проводилось на спектрометре Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в диапазоне частот 0,01 Гц – 100 кГц в интервале темпера-

тур 293 – 723 К с шагом 50 К. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, энергия активации, тангенс потерь, проводимость определялись на базе экспериментальных зависимостей полного комплексного импеданса. Исследование диэлектрических характеристик, найдених из анализа импеданс-спектров позволили виявить закономерности их изменения в зависимости от частоты, температуры и состава.

Нужно отметить, что для исследуемых образцов разного состава частотная зависимость диэлектрической проницаемости имеет похожий характер. Основной тенденцией для всех образцов является убывание ε' та ε'' с повышением частоты при разных температурах. Повидимому, композитные материалы имеют способность сильно поляризоватся в электрическом поле. В переменных полях для каждого образца существуют частоты, при которых поляризация не успевает следовать за быстрыми изменениями поля, что и призводит к убыванию диэлектрической проницаемости.

На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной части удельной проводимости для композита состава 75 $MgFe_2O_4$ – 25 $BaTiO_3$.

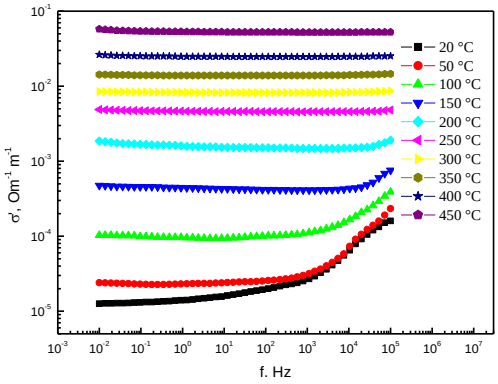


Рис. 1. Частотная зависимость σ' при различных температурах

Для низких температур при частотах $f > 10$ Гц наблюдается отклонение от линейности частотной зависимости действительной части электропроводности, а при высоких температурах кривые $\sigma'(f)$ выходят на плато. Это свидетельствует о том, что в исследуемых композитах имеет место электропроводность на постоянном токе, вклад которой в диэлектрический отклик растет с температурой.

СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУР ZnO МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Вакулов З.Е., Агеев О.А., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е.

Технологический институт «Южного федерального университета» в г. Таганроге – Россия, 347928, Таганрог, Ростовская область, ГСП-17А, пер. Некрасовский, 44

vak_zak@mail.ru, ageev@fep.tti.sfedu.ru, zamburg.evgeniy@gmail.com, vakulovs@mail.ru

Ключевые слова: наноструктуры оксида цинка, нановискеры, импульсное лазерное осаждение

Одним из наиболее перспективных материалов для изготовления приборов наноэлектроники и наносистемной техники является оксид цинка. Обладая люминисценцией, пьезоэлектрическим и пироэлектрическим эффектом, высокой интеграцией с кремниевой технологией (возможность выращивания структур ZnO на кремниевой подложке), биологической совместимостью (слабо токсичен), а также возможностью создания различных наноструктур, оксид цинка привлекает большой интерес ученых.

Одной из главных нерешенных задач в современной наноэлектронике является создание чувствительных элементов сенсорных устройств с улучшенными характеристиками: высокой чувствительностью, повышенным быстродействием, сниженным энергопотреблением. Перспективными элементами для решения такого рода задач являются наноструктуры оксида цинка. К настоящему времени в литературе недостаточно представлена информация о механизмах роста наноструктур ZnO. Таким образом, проблему выращивания наноструктур можно отнести к актуальным проблемам современной науки.

Целью работы являлось проведение экспериментальных исследований по созданию наноструктур ZnO методом импульсного лазерного осаждения.

Экспериментальные исследования проводились в модуле импульсного лазерного осаждения многофункционального сверхвысоковакуумногонанотехнологический комплекс НАНОФАБ НТК-9 (ЗАО «Нанотехнология МДТ», Россия). Камера модуля импульсного лазерного осаждения откачивалась с помощью турбомолекулярного насоса до давления $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Осаждение проводилось на подложки из окисленного монокристаллического кремния КДБ-10 размером 1×1 см. Для создания каталитических центров роста нанопроводов формировались структуры Si/Ti(200 нм)/V(20 нм)/Ni(10 нм) и Si/Ti(200 нм)/Ni(10 нм). Затем подложка отжигалась в вакууме. Далее проводилось осаждение ZnO методом импульсного лазерного осаждения. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени ZnO составляла 2 Дж/см^2, длина волны лазерного излучения 248 нм, длительность импульса 20 нс.

В результате осаждения на подложке Si/Ti(200 нм)/V(20 нм)/Ni(10 нм) образовались нанопровода ZnO, представленные на рис. 1. На подложке Si/Ti(200 нм)/Ni(10 нм) сформировались наноструктуры ZnO, представленные на рис.2.

Анализ РЭМ-изображения показал, что выращенные на подложке Si/Ti(200 нм)/Ni(10 нм) наноструктуры ZnO образуют неупорядоченный массив наночастиц. Средний диаметр наночастиц составляет 50 нм. Полученные горизонтально-ориентированные нанопровода, выращенные на подложке

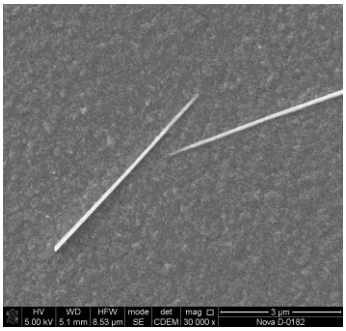


Рис. 1. РЭМ-изображение горизонтально-ориентированных нанопроводов ZnO

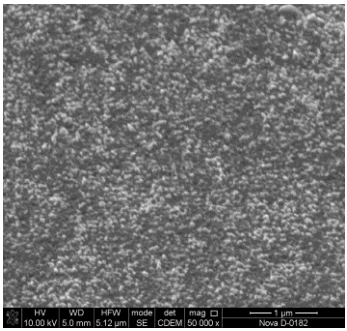


Рис. 2. РЭМ-изображение наноструктур ZnO

Si/Ti(200 нм)/V(20 нм)/Ni(10 нм), линейны и имеют длину примерно 5 мкм высоту около 150 нм и ширину порядка 50 нм. Нанопровода расположены на поверхности подложки с плотностью $1{,}5 \cdot 10^{7}$ см$^{-2}$.

Таким образом, была разработана технология создания наноструктур ZnO методом импульсного лазерного осаждения.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке конструкции и технологии изготовления чувствительных элементов сенсорных устройств, функциональных элементах наносистемной техники, транзисторных структурах, межсоединений интегральных схем.

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ МАНГАНИТ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ - ПММА

Васильев А.В., Визгалов В.А., Казин П.Е.

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах.
E–mail: a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

Ключевые слова: магниточувствительные материалы, полимерные композиты, манганиты, туннелирование носителей заряда

Со времени открытия магниторезистивного эффекта было обнаружено довольно много материалов, которые проявляли те или иные виды магниторезистивного эффекта. Среди них выделяются манганиты лантана-стронция (LSMO), благодаря эффекту колоссального магнитосопротивления (КМС). Оно наиболее сильно проявляется вблизи температуры Кюри (вплоть до 360 К), что дает возможность использования манганита в различных магниточувствительных датчиках. Если же зерна манганита разделены диэлектрическими прослойками толщиной несколько нанометров, в образцах проявляется и туннельное магнитосопротивление (ТМС). В настоящей работе в качестве таких прослоек между зернами манганита выступает полиметилметакрилат (ПММА). Варьируя соотношения манганита лантана-стронция и полимера в композите можно варьировать и толщину диэлектрической прослойки.

В ходе работы были получены образцы $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, используя золь-гель метод с применением этиленгликоля. Порошки манганита были получены термообработкой при температурах 800 – 1000 °С в течение 4 часов. В качестве полимера для образования диэлектрической матрицы был использован ПММА (полиметилметакрилат). Композиты LSMO – полимер с долей полимера 10 – 70 массовых % (образцы МР-1090 – МР-7030 соответственно) были получены по разработанной нами методике прессования при температуре 170 °С. В ходе работы, на разных стадиях, образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, магнитометрии, также исследовались зависимости электропроводности образцов от внешнего магнитного поля (в полях до 2Т).

В полученных золь-гель методом порошках, согласно данным РФА, основная фаза манганита лантана-стронция. Синтезированные частицы являются мягкими ферромагнетиками. Намагниченность насыщения образцов возрастает с увеличением температуры термообработки, что связано с увеличением содержания фазы манганита. Увеличение доли полимера в композите до определенного порогового значения приводит к увеличению магнитосопротивления (рисунок 1А).

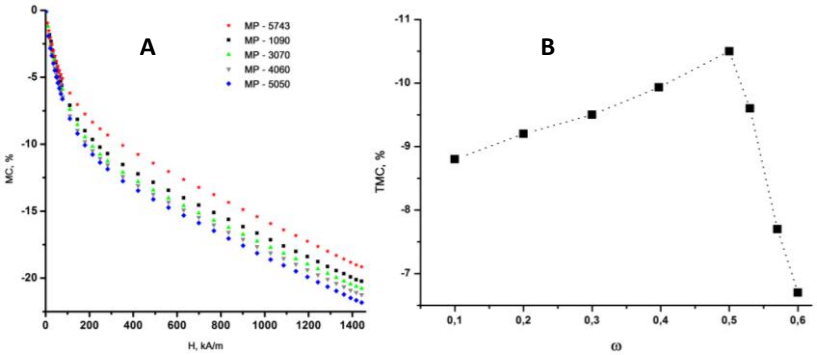


Рис. 1. Полевые зависимости магнитосопротивления - **A**.
Зависимость туннельного магнитосопротивления (ТМС)
при 77 К от массовой доли полимера (ω) – **B**

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы: показана возможность применение золь-гель метода с использованием этиленгликоля для получения частиц манганита заданного состава; разработана и применена методика получения композитов манганит лантана-стронция – полимер прессованием при температуре 170 °С; в зависимости туннельного магнитосопротивления от состава композита присутствует максимум магнитосопротивления, соответствующий доле ПММА 50 – 60%; общее электрическое сопротивление образцов композита монотонно растет с увеличением доли полимера (рисунок 1В). Повышение температуры термообработки при получении порошков приводит к увеличению величины туннельного магнитосопротивления композита.

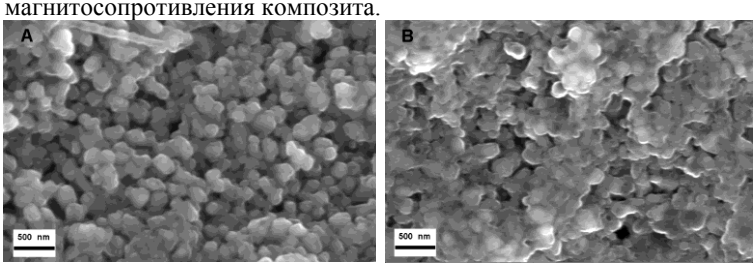


Рис. 2. Микрофотографии композитов LSMO - ПММА. **A** соответствует содержанию ПММА 10 масс. %, **B** – 60 масс. %

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2613.2012.8).

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12Х18Н10Т УГЛЕРОДОМ

Васильев А.Н., Попова С.В.

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
vasilif@yandex.ru, svetpv2007@yandex.ru

Ключевые слова: диффузионный слой, распределение углерода, прочность, пластичность

Оборудование нефтегазопереработки эксплуатируется в жестких условиях, характеризуемых высокими давлениями, температурой, а также агрессивностью технологической среды. Высокая температура и особенности сырья способствуют образованию и осаждению на поверхностях кокса, который через адгезионные и диффузионные явления оказывает существенное влияние на напряженно-деформированное состояние оборудования.

Самыми высокотемпературными процессами в практике нефтегазопереработки являются термические процессы, среди них процесс пиролиза, температура которого достигает 1200°С. Процесс пиролиза осуществляется в пиролизных печах, изготавливаемых из высоколегированных сталей аустенитного класса.

Для испытаний были подготовлены стандартные заготовки из стали 12Х18Н10Т, науглероживание при повышенной температуре и различном времени выдержки: 16, 32, 48, 64 и 80 часов. Науглероживание проводилось в среде древесного угля. Далее были проведены испытания на статический разрыв части образцов. Оценка полученных результатов проводилась по L_ψ критерию, с помощью которого можно оценить оптимальность сочетания пластичности и прочности материала.

$$L_\psi = \left[\left(1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_m^{макс}} \right)^2 + \left(1 - \frac{\psi}{\psi^{макс}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \min$$

Использование L_ψ критерия позволяет оптимизировать режимы термической, химико-термической и других видов обработки с получением структурного состояния сплавов, обеспечивающего оптимальные сочетания прочности и пластичности. Выявлено, что оптимальным временем химико-термической обработки стали 12Х18Н10Т является 16, 48 и 64 часа (таблица 1).

Таблица 1. Значение L_ψ критерия образцов с различным временем науглероживания

L_ψ	0,229	0,076	0,295	0,189	0,210	0,380
Время науглероживания, ч	0	16	32	48	64	80

Эволюция дислокационной структуры в процессе деформации связана со следующими дислокационными структурами: стадия I – диполи из краевых дислокаций, винтовые дислокации и скопления дислокаций; II – клубки дислокаций, границы ячеистой структуры; III ячеистая структура. Совместный анализ характерных точек на диаграмме деформирования и данных электронно-микроскопических исследований позволил выделить три области с разными коэффициентами деформационного упрочнения, отвечающие различным типам дислокационных структур. Установлено, что после 32 и 80 часов науглероживания наблюдается параболическое упрочнения сразу после достижения материалом предела текучести. Это свидетельствует о существенной разнице между свойствами диффузионного слоя и металлической основы. Такая существенная разница в механических свойствах покрытия и подложки приводит к увеличению L_ψ критерия. По деформационным коэффициентам прочности можно определить, что при 16, 48 и 64 часах науглероживания происходит наиболее заметное влияние науглероженного слоя на механические свойства основы. Это приводит к увеличению L_ψ критерия образцов, полученных при указанных временах науглероживания.

По результатам электронной микроскопии выявлено, что диффузионный слой распределяется вглубь образца на глубину, не превышающую 250 мкм. Установлена важная особенность распределения диффузионного фронта, которая выражается в волновом характере распределения углерода по поверхности образца. С увеличением времени науглероживания происходит увеличение концентрации углерода в волновых скоплениях, а толщина диффузионного слоя существенно не меняется. Неравномерный характер изменения механических характеристик образцов с различным временем науглероживания свидетельствует о существенном влиянии структуры углерода, образующихся в скоплениях при различном времени науглероживания. Известно, что в процессе высокотемпературной диффузии среди прочих углеродных структур формируются фуллерены, оказывающие существенное влияние на свойства не только самого науглероженного слоя, но и на свойства металлической основы.

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЛАКТИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КРАСИТЕЛЬ

Васильева А.В.[1], Островский К.П.[2] Седякина Н.Е.[1,2], Авраменко Г.В.[1], Максименко О.О.[2], Гельперина С.Э.[2]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Россия, г.Москва, ул. Героев Панфиловцев д.20,;
[2] ООО «НПК « Наносистема», 115193, Россия, Москва 7-ая Кожуховская, д. 2 ; vasileva_annet_v@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, флуоресцентные красители, ПЛГА

Одним из важных аспектов, недавно получившим развитие в области наномедицины, является применение систем доставки лекарств с помощью наночастиц (НЧ) [1].

Целью данной работы является исследование свойств полилактидных наночастиц с включенным флуоресцентным красителем, используемых для визуализации при взаимодействии с клетками.

Полилактидные наночастицы с флуоресцентным красителем родамином Б были получены методом двойных эмульсий с последующим удалением растворителя [2]. Исследовали 8 образцов наночастиц, которые были приготовлены на основе сополимеров молочной (ПЛА) и гликолевой (ПГА) кислот (ПЛГА) с различным соотношением краситель : полимер (табл.1).

Таблица 1. Исследуемые образцы НЧ

Полимер		Соотношение краситель: полимер
Название	мольное соотношение ПЛА : ПГА	
Resomer 502H*	50:50	1:10; 1:20; 1:50; 1:100
Resomer 752H*	75:25	1:100
Resomer 752S**		
Resomer 202H*	1:0	
Resomer 202S**		

*карбоксильные концевые группы

**сложноэфирные концевые групп

Определение размеров наночастиц проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии. Было показано, что размер частиц находится в интервале от 170 до 190 нм.

Была изучена эффективность включения флуоресцентного красителя в наночастицы. Было показано, что наибольшей эффективностью включения обладает образец НЧ, полученный при соотношении родамин Б : Resomer

502H 1:100. Исследование данного образца на клетках проводили с помощью конфокальной микроскопии.

Кинетика высвобождения родамина Б из исследуемых образцов НЧ представлена на рис. 1.

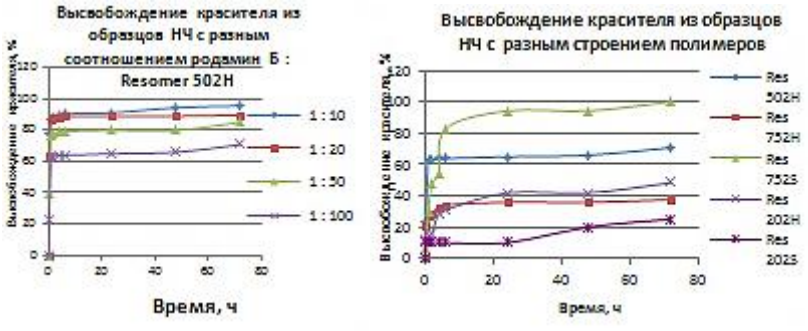


Рис. 1. Кинетика высвобождения флуоресцентного красителя родамина Б из образцов НЧ а) с разным соотношением родамин Б : Resomer 502H и б) с разным строением полимеров и постоянным соотношением родамин Б : полимер 1 : 100

Было показано, что строение полимера оказывает определяющее влияние на скорость выделения родамина Б из наночастиц. Наиболее прочно краситель удерживается в матрице ПЛГА наночастиц, полученных при соотношении родамин Б : Resomer 202S 1 : 100.

Литература

1. «Нанолекарства. Концепция доставки лекарств в нанонауке.» под редакцией Алфа Лампрехта, // ООО «Галлея-Принт», 2010, стр. 7-20.
2. M. Ueda, J. Kreuter, // J. Microencapsulation, 1997, **14**(5), 593 – 605

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ СТАЛИ 45

Ващук Е.С., Романов Д.А., Райков С.В., Будовких Е.А., Громов В.Е, Иванов Ю.Ф.

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, vaschuk@bk.ru, budovskikh@mail.ru

Ключевые слова: электровзрывное боромеднение, электронно-пучковая обработка, дендритная, ячеистая структура кристаллизации

Развитие промышленности приводит к появлению новой техники, что расширяет требования к материалам для ее изготовления. В ряде случаев эти требования обеспечиваются путем упрочнения поверхности деталей. В связи с этим возникает актуальная проблема разработки новых методов поверхностного упрочнения металлов и сплавов и изучения его физической природы.

Целью настоящей работы явилось выявление закономерностей формирования поверхностного слоя зоны легирования стали 45 от параметров электровзрывного боромеднения и последующей электронно-пучковой обработки.

Поверхностное легирование осуществляли на лабораторной электровзрывной установке ЭВУ 60/10. Последующую обработку поверхности осуществляли с использованием вакуумной импульсной электронно-пучковой установки «Соло».

Исследования методами микроскопии и оптической интерферометрии показали, что на поверхности зоны ЭВЛ формируется покрытие с высокоразвитым рельефом. Оно образовано частицами продуктов взрыва медной фольги и порошка бора, которые конденсируются на поверхности из тыла струи. В структуре рельефа выделяются следы радиального течения расплава из центра зоны легирования к периферии, обусловленного неоднородным силовым воздействием плазменной струи на поверхность. Эти следы свидетельствуют о конвективном перемешивании расплава. При увеличении поглощаемой плотности мощности радиальное течение становится более выраженным. Увеличение массы порошка бора в 3 раза приводит к увеличению параметра шероховатости *Ra* в 2,7 раза. Последующая ЭПО при всех режимах сопровождается плавлением поверхности и объединением покрытия с нижележащей зоной легирования. Происходит выравнивание рельефа. Параметр шероховатости *Ra* уменьшается в 2,2 раза. Следы радиального течения исчезают, при этом наблюдается образование кратеров.

Увеличение поглощаемой плотности мощности и времени импульсов ЭПО приводит к уменьшению параметра шероховатости *Ra* и глубины кратеров и увеличению их диаметра *d*. При увеличении числа импульсов ЭПО *Ra* и *d* увеличиваются.

Исследования при большом увеличении показали, что при N = 10 имп., q_e = 2,0 и 2,5 ГВт/м^2 и τ = 100 и 200 мкс количество зерен с дендритной кристаллизацией заметно больше, чем с ячеистой, а при q_e = 3,0 ГВт/м^2 формируется только структура дендритной кристаллизации. С ростом q_e и τ среднее расстояние λ_1 между ячейками и осями первого порядка дендритов и средний диаметр зерен D увеличиваются в 1,5…2,0 раза (рисунок 1). С учетом статистического разброса можно говорить о линейном характере этих зависимостей.

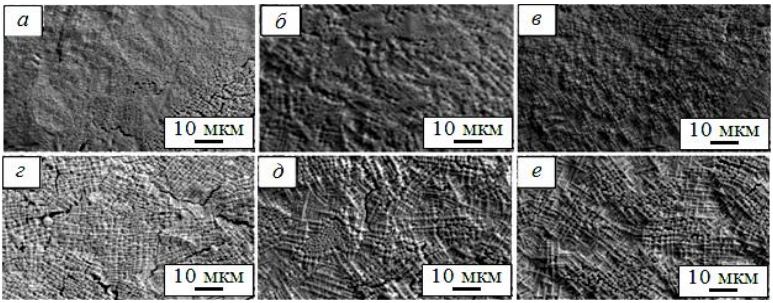


Рис. 1. Электронно-пучковая обработка поверхности электровзрывного боромеднения после электронно-пучковой обработки при N = 10 имп., τ = 100 (*а–в*) и τ = 200 мкс (*г–е*) при разных q_e, равных 2,0 (*а, г*), 2,5 (*б, д*) и 3,0 (*в, е)* ГВт/м^2. Сканирующая электронная микроскопия

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт № 14.740.11.0813) и грантами РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а, № 11-02-12091-офи-м-2011 и № 11-08-98020-р_сибирь_а).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(Na_{1-X}Li_X)NbO_3$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

Вербенко И.А., Андрюшин К.П., Миллер А.И.

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, пр-т Стачки 194
ilich001@yandex.ru

Ключевые слова: поликристаллические материалы, твердые растворы, диэлектрическая спектроскопия

В [1] при изучении твёрдого раствора (ТР) системы $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ (состава $Na_{0.875}Li_{0.125}NbO_3$) было отмечено, что характерная для сегнетоэлектриков зависимость относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) от температуры с ярко выраженным чётким максимумом при температуре Кюри ($T_к$) имеет ряд особенностей: в низкочастотной области после резкого спада выше $T_к$ $\varepsilon/\varepsilon_0$ стремительно растёт, начиная с температур (T_i) тем больших, чем выше *f*; в том же частотном диапазоне на зависимостях tgδ(T) наблюдается максимум, постепенно "размывающийся" с ростом *f*; ниже, выше и при $T_к$ $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ заметно уменьшаются с ростом *f*; пиковые значения $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ и $tg\delta_m$ уменьшаются обратно пропорционально lgf. Низкочастотная дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ исследуемого ТР характерна для веществ, в которых $\varepsilon/\varepsilon_0(f)$ не связана с ориентационной поляризацией, а вызвана влиянием электропроводности на $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ, обусловленной наличием примесей или дефектов. Подобные явления, чаще всего, проявляются в ТР, содержащих легковозгоняемые элементы или ионы переменной валентности. В ниобатах щелочных металлов имеют место и те, и другие (щелочные ионы, ниобий), что обусловливает их повышенную проводимость при высоких температурах. С целью выявления подобных эффектов в более сложных ТР нами изучено термочастотное поведение системы $(Na,Li)NbO_3$, сверхстехиометрически модифицированной MnO_2.

Детальный анализ диэлектрических спектров (рис. 1) выше T_K выявил ряд отличий от описанного в [1] термочастотного поведения $\varepsilon/\varepsilon_0$ в параэлектрической (ПЭ) области. Обнаружена дополнительная низкотемпературная аномалия, проявляющаяся в росте $\varepsilon/\varepsilon_0$ уже вблизи фазового перехода (ФП). Вторая, более высокотемпературная, аномалия $\varepsilon/\varepsilon_0$ совпадает с описанной в [1] и соответствует температурам, при которых изменяется валентность Nb (~ 450ºС). Обращает на себя внимание разная скорость изменения температур (T_{i1}) и (T_{i2}) при повышении *f* (скорость изменения T_{i1} выше почти в 3 раза). Максимальные значения скорости роста T_{i1} вблизи ФП, по аналогии с эффектом Хедвала (повышенной реакционной способностью твёрдых тел во время или в результате полиморфных превращений), обусловлены, по-видимому, интенсификацией диффузионных процессов, в том числе, движения дефектов,

инициированного высокой подвижностью составных частей решётки при её перестройке. Тот факт, что скорость изменения $T_i(f)$ уменьшается по мере удаления от ФП, по-видимому, свидетельствует о снижении роли обусловленных им структурных перестроек в процессах движения дефектов и их дислокаций, формирующихся на различных этапах перманентного восстановления-окисления Nb.

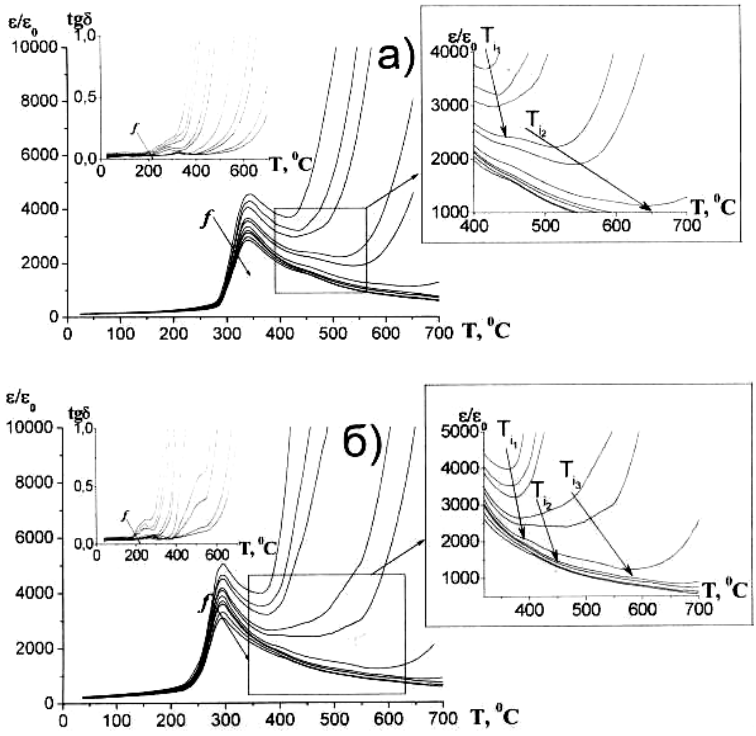


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tgδ (вставки слева) керамических ТР на основе системы $(Na,Li)NbO_3$, модифицированных 1 (а) и 2 (б) масс. % MnO_2. На вставке справа показан увеличенный фрагмент спектров

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ГК№ 16.513.11.3032.

Литература

1. Кравченко О.Ю., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Каллаев С.Н., Разумовская О.Н., Омаров З.М., Дудкина С.И. Свойства керамики $Na_{0,875}Li_{0,125}NbO_3$ // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1265-1270.

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ НАНО И МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ КОЛЛОИДОВ

Вердиев М.Г., Набиев Ш.Ш.

Дагестанский государственный технический университет, 367015, г. Махачкала, проспект И. Шамиля 70а. shihnabi@gmail.com

Ключевые слова: нанопокрытия, рулонные технологии, форсуночный режим, чернила CIGS

Дефицит энергии и ограниченность топливных ресурсов влечет переход к нетрадиционным, альтернативным источникам энергии. Предпочтение отдается энергии солнца, так как она является доступной почти всем странам мира. В связи с этим, в последние годы производство солнечных батарей развивается быстрыми темпами в самых разных направлениях. На конкурентоспособность солнечных элементов (СЭ) влияет три показателя: себестоимость, долговечность и КПД. Для улучшения этих показателей необходимо использовать более совершенные технологии производства СЭ с применением нанотехнологий. Для производства СЭ сегодня используются дорогостоящие вакуумные технологии, которые приводят к повышению конечной стоимости продукта. Использование новых материалов, например, чернил полупроводника CIGS, при производстве гибких СЭ позволит снизить затраты и стоимость конечного продукта до десяти раз. Для нанесения чернил CIGS используются струйные технологии печати [1]. Известная струйная печать имеет недостатки, связанные с большим размером частиц, не шарообразной формой капель, неоднородные покрытия в случаях нанесения на неровные подложки и т.д., и поэтому она хорошо подходит для фотопечати, но для электронной техники требуется более совершенная технология нанесения чернил с более высокой разрешающей способностью и скоростью.

Описанная в работе технология [2] диспергирования жидкостей в электрическом поле позволяет наносить чернила на различные подложки с высокой разрешающей способностью. А создание форсуночного режима диспергирования, в том числе и рулонной технологии печати (roll to roll), позволит наносить покрытия с высокой разрешающей способностью и скоростью, что также сэкономит затраты на производство СЭ в десятки раз. Технология позволит наносить материал на фольгу, пластиковую и стеклянную поверхность и другие строительные материалы, при изготовлении гибких солнечных батарей, в том числе и на неровные поверхности.

Суть метода заключается в диспергировании жидкости в электрическом поле. В качестве первого электрода выступает капилляр, на который подается высокий потенциал, а второй электрод это заземленная подложка, на который наносится покрытие. Краска в систему подается через капилляр соединенный с резервуаром фторопластовой трубкой. Уровень краски в резервуаре регулируется относительно конца капилляра. Исследования проводятся

для режима, когда уровень краски в резервуаре равен нулю относительно конца капилляра. При подаче потенциала между электродами с конца капилляра вытягивается обратный конус краски, с



Рис 1. Фотоснимок дисперсного потока

острой вершины, которого происходит эмиссия мелкодисперсного потока частиц. Изменяя значение потенциала между электродами в интервале 1,5 ÷ 6 кВ можно регулировать интенсивность дисперсного потока, следовательно, увеличить производительность процесса. В отличие от других методов, в предлагаемом нами способе размеры частиц жидкости получаются однородными, сферической формы, объем которых можно регулировать, изменяя режимы диспергирования. Как следует из фотоснимка дисперсного потока краски, приведенного на рисунке 1, структура дисперсного потока однородна по всему объему. Изменяя время выдержки подложки можно регулировать толщину покрытия. Для увеличения площади охвата дисперсным потоком чернил, используется многофорсуночный режим диспергирования чернил (roll to roll). Измерения, проведенные при помощи сканирующего зондового микроскопа показывают, что толщина покрытий варьирует в диапазоне от 2×10^{-9} м до 18×10^{-9} м, что соответствует нанометровому диапазону как это следует из рисунок 2. Это является наглядным примером, высокого качества покрытий получаемых по предлагаемой технологии, например, если струйные технологии формируют поверхность из пикселей микронного размера, предлагаемая технология позволяет формировать один микронный пиксель из 1000 и более мелких частиц.

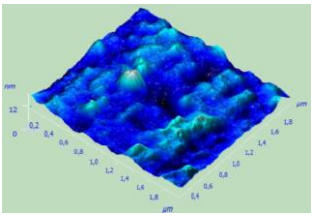


Рис 2. Наноструктура покрытия чернил

Из результатов исследований следует, что путем изменения технологических режимов процесса диспергирования можно получить дисперсные потоки с заданными размерами частиц.

Литература

1. http://www.nanosolar.com/technology
2. M.G. Verdiyev, Sh.Sh. Nabiev, N.A. Kamnev The research of the technological parameters effect on the shape and structure of the disperse dye flow of the inkjet printers produced in the electric field. Journal of Physics: Conference Series 345 (2012) 012038 doi:10.1088/1742-6596/345/1/012038.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, МИКРОСТРУКТУРА И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МАГНИТОВ ТИПА NdPrGdDyTbFeCoBAl

Викторов Б.Н.

Тверской государственный университет, 170100, Тверь, Желябова, 33
fan-liverpoolfc@rambler.ru

Ключевые слова: постоянные магниты, микроструктура, доменная структура, магнитные свойства

Постоянные магниты (ПМ) типа $Nd_2Fe_{14}B$ обладают наивысшими значениями максимального энергетического произведения, однако имеют относительно невысокие значения температурно-временных параметров [1]. В данной работе представлены результаты исследования влияния термических обработок на ПМ с повышенной термостабильностью {ТКИ в интервале температур 20-100^{0}C составляет –(0.01-0.02)} на их магнитные свойства, микроструктуру и доменную структуру.

Образцы ПМ типа NdPrGdDyTbFeCoBAl, полученные методами порошковой металлургии, были предоставлены ООО «НПК «Магниты и магнитные системы». К спеченным брикетам применялись следующие термообработки (ТО) в вакууме: ТО1 - отжиг при 900^{0}C в течение 2 часов (закалка) и ТО2 - отжиг 900^{0}C в течение 2 часов с последующим медленным (6 часов) охлаждением до 500^{0}C, выдержкой при этой температуре 1 час с последующей закалкой. Исследования микроструктуры и магнитной доменной структуры (ДС) производились на оптическом микроскопе Axiovert 200MAT и сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Поверхностная плотность энергии доменных границ (γ) определялась методом Боденбергера-Хуберта [2, 3]. Магнитные измерения выполнены с помощью гистериографа МН-50.

Типичная микроструктура, иллюстрирующая границы зерен ПМ представлена на рис.1а. Анализ микроструктуры методами стереометрической металлографии показал, что средний размер зерна в образцах составляет 22 мкм. Выделения вторичных фаз в пределах зерна на микроуровне (разрешение 1 мкм) не выявляются. Присутствует незначительное количество (менее 8%) межзеренных фаз. При исследовании методами оптической микроскопии не обнаружено существенных различий в микроструктуре образцов после ТО-1 и ТО-2. Исключение составляет повышенная травимость границ зерен после термообработки ТО-2. Исследование зерен методами контактной атомно-силовой микроскопии выявило в образце после ТО-2 наличие выделений, средний размер которых составляет 5-8 нм. Межзеренные структурные составляющие, обогащенные редкоземельными элементами, также являются наногетерогенными.

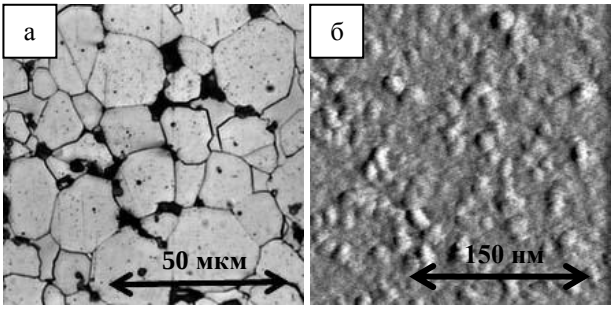


Рис. 1. Микроструктура, выявленная методом электрохимического травления на базисной плоскости ПМ NdPrGdDyTbFeCoBAl (ТО-2) методами оптической (а) и атомно-силовой микроскопии (б)

Анализ ДС проводился на базисной плоскости магнитов после термического размагничивания (500^0C, 1 час с последующей закалкой). Показано, что для исследуемых образов γ варьируется в интервале 36-40 эрг/см^2. Магнитные измерения показали, что применение медленного охлаждения (термообработка ТО-2) приводит к росту коэрцитивной силы по намагниченности постоянного магнита с 16 до 20 кЭ.

Выводы

1. Обнаружена нанонеоднородность (5-8 нм) внутри зерен фазы типа 2-14-1 со средним размером 22 мкм, однако при этом сохраняется механизм перемагничивания, обусловленный задержкой образования зародышей обратной магнитной фазы.

2. Рост коэрцитивной силы по намагниченности ПМ с 16 до 20 кЭ после термообработки ТО-2 может быть объяснен диффузией неодима из фазы типа 2-14-1 в границы.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.»

Литература

1. Sagawa M. // Proc. 21th. Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Bled, Slovenia. 2010. P. 183.
2. Bodenberger R., Hubert A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. Bd. 44. S. K7.
3. Pastushenkov J., Forkl A., Kronmuller H. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 101. P. 363.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЁННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ, ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛЕ ЦЕНТРИФУГИ

Викулова Л.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119409, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 4
Lidiya-Vikulova@mail.ru

Ключевые слова: композиционные материалы на основе алюминия, наночастицы, центрифуга

Одним из направлений развития современных материалов является разработка технологий композитов с матрицами на основе сплавов алюминия, упрочненных частицами малого размера (в том числе наноразмерными), а также использование в качестве матриц промышленных алюминиевых дисперсионно-твердеющих сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Основными методами воздействия на процесс кристаллизации металлов и сплавов с целью улучшения качества литых заготовок являются изменение скорости охлаждения расплава и применение дополнительных воздействий. Все более широкое применение получают процессы производства отливок с приложением давления, вибрации, а также силового поля центрифуги.

Научная работа направлена на разработку и усовершенствование процесса получения металломатричного композиционного материала (МКМ) упрочненного наноразмерными частицами за счет обработки в центрифуге. Такие композиты имеют пространственно неоднородную структуру, благодаря которой приобретают новые свойства.

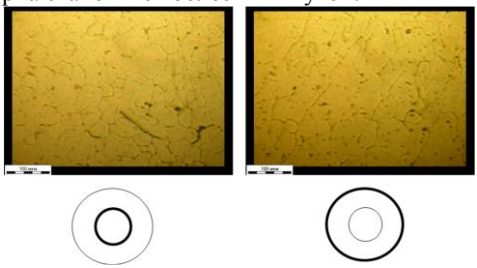
Наложение давления на расплав меняет взаимную растворимость фаз и создает условия для получения новых фаз и фазовых областей. Возникающие инерционные силы позволяют добиться разрушения агломератов упрочняющих частиц и их градиентного распределения в теле отливки. Также наложение давления приводит к увеличению числа центров кристаллизации и, следовательно, к измельчению структуры. Таким образом, за счет изменения давления при кристаллизации сплавов можно модифицировать структуру, регулировать свойства МКМ.

В качестве матричного сплава был использован сплав алюминия. В качестве упрочняющих добавок использовали наноразмерный порошок ZrO_2 (2 % Y_2O_3, ост. – ZrO_2, размер частиц 10 – 20 нм).

Упрочняющие добавки вводили в расплав, перегретый на 40 – 50 ^oC выше температуры плавления, в виде брикетированной порошковой лигатуры (Al + ZrO_2). Для обеспечения полного растворения брикетов и равномерного

распределения упрочняющих добавок расплав выдерживали 10 – 40 минут перед заливкой в ротор с изложницей, закрепленной в центрифуге. Время центрифугирования составляло примерно 2 минуты. После полного охлаждения из кольцевых отливок готовили образцы для изучения механических свойств и микроструктуры.

При изучении микроструктуры установлено, что наночастицы или агломераты распределяются не по границам зерен, а внутри, что видно из рисунка 1. Размер критического зародыша больше размера наночастиц, т.е. они не являются центрами кристаллизации, а захватываются зародышем в процессе кристаллизации. Размер зерен Al растёт с увеличением коэффициента гравитации, а так же с увеличением содержания наночастиц, поскольку находясь внутри зерна, они не препятствуют его росту. Под воздействием центробежных сил форма зерна становится более вытянутой.



а – на внутренней границе отливки
б – на внешней границе отливки

Рис. 1. Микроструктура композиционного материала на основе алюминия, упрочнённого 0,5% наночастиц ZrO_2

Обнаружено, что концентрация упрочняющих частиц увеличивается по мере приближения к внешней поверхности кристаллизатора, вместе с ней увеличивается твердость Al-матрицы.

Результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что имеется возможность получать МКМ, упрочненные дисперсными частицами наноразмеров, путем кристаллизации жидкого металла в поле центрифуги.

Работа выполнена на кафедре ПМиФП НИТУ «МИСиС» совместно с НИИ «ЧЕРМЕТ» под руководством профессора, д.т.н. Костикова В.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Вилейшикова Е.В.

Белорусский государственный университет,
220030, Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4
vileish_nat@mail.ru, zajogin_an@mail.ru

Ключевые слова: соединения уранила, четырехвалентный уран, фотохимия, спектры электронного поглощения, спектры ИК поглощения

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки. Однако до настоящего времени исследования фотохимии в жидкой фазе весьма затруднены, поскольку в растворах параллельно могут протекать другие реакции, осложняющие анализ таких систем. Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил—органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

В настоящей работе исследования проводились с помощью спектрофотометра PV 1251 производства СП «Солар ТИИ». Исследованы процессы фотохимического образования комплексов четырех- и пятивалентного урана при облучении растворов $UO_2(ClO_4)\cdot 5H_2O$ в ацетоне и ДМФА при светодиодном облучении (430—450 нм) систем. При облучении в течение несколько часов в спектрах наблюдается появление полос принадлежащих комплексам четырех и пятивалентного урана (рис.1а). При облучении раствора $UO_2(ClO_4)\cdot 5H_2O$ в ацетоне в течение 3 часов скорость образования комплексов четырех урана пропорционально времени облучения (рис.1б). Здесь следует отметить существенную разницу между двумя этими системами, а именно: облученный раствор уранилперхлората с ацетоном стал полимеризоваться, с образованием темнокоричневого вязкого раствора. Об изменении цвета в частности свидетельствует рост поглощения в области 560 нм, Характеристики облученного раствора $UO_2(ClO_4)\cdot 5H_2O$ в ДМФА после нескольких дней также изменились, образовался мелкодисперсный осадок. Это в какой то мере свидетельствует об образовании устойчивых комплексов четырех и пятивалентного урана.

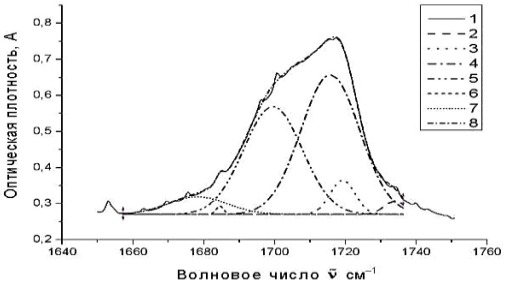
Для более детального изучения процессов образования продуктов образующихся при облучении систем уранилперхлорат-ацетон от концентрации урана нами зарегистрированы спектры ИК поглощения. На рис. 2, в качестве примера, приведены спектры ИК поглощения системы уранилперхлорат-

ацетон в области колебаний группы C=O при концентрации урана 0,45 М при времени облучения образцов 5 часов.



Рис. 1. Спектры электронного поглощения облученных систем $UO_2(ClO_4)\cdot 5H_2O$ в ацетоне с концентрацией урана 0,45 М (в рамке время облучения в часах)

Рис. 2. Спектры ИК поглощения облученных растворов уранил-перхлорат-ацетон с концентрацией 0,45 М (область колебаний группы C=O)



Анализ спектров показал, что в области 400 $см^{-1}$ в спектрах растворов с концентрацией 0,6 и 1 М появляются полосы принадлежащие комплексам четырехвалентного урана UO_2. В спектрах с концентрацией 1М они хорошо разрешены и имеют значения равные 403, 411 и 419 $см^{-1}$. При концентрации уранила 0,45 М в спектрах в области 1700 $см^{-1}$ (области колебаний принадлежащих группе C=O) появляется интенсивная полоса принадлежащая этой группе в составе окиси мезитила ($\approx$ 1700 $см^{-1}$). При увеличении концентрации уранила 1 М в спектрах по сравнению с предыдущим опять происходит возрастании интенсивности полосы в области 1710 $см^{-1}$, что свидетельствует о появлении новых соединений. Это также выражается и качественно, раствор становится коричневым и желеобразным.

ЗОЛЬ – ГЕЛЬ МЕТОД ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ БЕЛКОВЫХ МОЛЕКУЛ В МАТРИЦУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Виноградов В.В., **Агафонов А.В.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, г. Иваново, ул.Академическая, д. 1

vvv@isc-ras.ru

Ключевые слова: золь – гель метод, альбумин, капсулирование

До настоящего времени большое количество работ, посвященных иммобилизации биоактивных веществ, связано с использованием нанодисперсного аморфного кремнезема в качестве матрицы для капсулирования. Несмотря на многие преимущества, связанные с использованием полимерного диоксида кремния в качестве такой матрицы, существует проблема миниатюризации его структуры в процессе золь – гель синтеза. Неустойчивость структуры геля, связанная со сжатием неорганической полимерной сетки, приводит к разрушению пор и пористой структуры матрицы. Все это способствует резкому снижению биоактивности инкапсулированных биомолекул и бактерий. В связи с этим, поиск альтернативной матрицы, нетоксичной к биовеществам, и не разрушающих их в процессе золь – гель синтеза и дальнейшей эксплуатации безусловно является актуальной задачей современной науки.

В данной работе авторами развивается золь – гель подход по нанокапсулированию биологически активных материалов на основе оксида алюминия с применением в качестве модельного белка – бычьего сывороточного альбумина.

Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу BET и распределения пор по размерам по BJH модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии установлены температуры денатурации белка, в зависимости от структуры адъюванта – псевдобемита. Взаимодействие белка с наночастицами золя AlOOH изучено методом динамического светорассеяния. Показано, что в зависимости от условий синтеза размер формирующихся ансамблей можно регулировать от нескольких нанометров до микрон. Использование матрицы оксида алюминия позволяет повысить температуру денатурации бычьего сывороточного альбумина более чем на 30^0C (рис. 1).

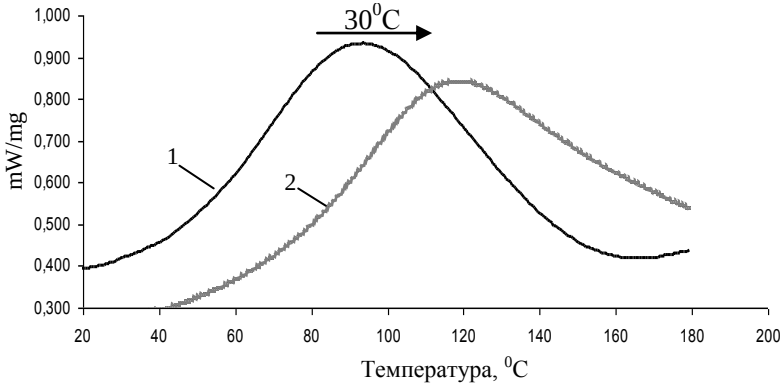


Рис.1. ДСК кривые чистого белка (1) и капсулированного в матрицу оксида алюминия (2)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538 и гранта президента РФ для молодых кандидатов науки МК-2229.2012.3.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Виноградов Н.Е.*, Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г., Поляков А.М., Пономарев И.И., Сторожук И.П.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, Миусская пл., д. 9
**ОАО «НПО «ГЕЛИЙМАШ», г. Москва, ул. Автозаводская, 25*
membrane@bk.ru, kadri@muctr.ru

Ключевые слова: природный, попутный нефтяной газ, мембраны

Современное потребление гелия составляет около 175 млн. $м^3$ (н.у.) в год, при этом ежегодно оно увеличивается на 3-5%. Основными потребителями гелия являются:

-производство сверхпроводников (сверхпроводящие магнитные системы в ускорителях, синхрофазотронах, коллайдерах, электродвигатели на сверхпроводящих обмотках, сверхпроводящие кабели, и медицинские магнитно-резонансные томографы);

-атомная энергетика (в качестве теплоносителя в высокотемпературных ядерных реакторах и наполнителя для создания инертных и неактивируемых сред);

-металлургия (для сварки и резки, выплавки металлов);

-воздухоплавание (для заполнения дирижаблей и аэростатов).

Гелий также используется в технологии производства тепловыделяющих элементов, оптического волокна, полупроводников и жидкокристаллических экранов, дыхательных смесей, в детектировании микротечей, в ракетной технике, в аналитических целях и многих других видах деятельности.

Стратегическое значение Не, главным образом, обусловлено его инертностью и устойчивостью к ионизирующим излучениям, возможностью его использования для достижения критически высоких и критически низких температур, сверхглубокого вакуума и сверхвысокого давления, для создания сверхчистых сред, для создания супермощных магнитных и электрических полей.

В настоящее время доля России в мировом производстве гелия составляет около 3% (5 млн $м^3$/год), основными поставщиками гелия являются США (130 млн $м^3$/год), Алжир (16 млн $м^3$/год), Катар (16,8 млн $м^3$/год). Мировые запасы составляют 45,6 млрд $м^3$, при этом запасы гелиеносных газов у основных зарубежных производителей падают, и уже в ближайшей перспективе объем производства гелия будет отставать от быстрорастущего спроса на него.

Ситуация резко меняется с вводом в эксплуатацию месторождений в Восточной Сибири, где содержание гелия в природном и попутном газе достигает 0,5-0,8 об %. При этом, содержание гелия в природном и попутном газах других месторождений варьируется от 0,04 до 0,08 об. %.

Анализ возможных технологических способов получения гелия из природного и попутного газа приводит к необходимости решения следующих задач:

-получение гелиевого концентрата (до 70-80 об. %). Очевидно, что наиболее перспективным и экономически выгодным решением является применение мембранных методов;

-хранение концентрата гелия в подземных емкостях и его транспортировка для получения высокообогащенного (до 100 об. %) Не;

- кондиционирование и продажа 100% гелия потребителю. В данном случае наиболее обоснованным является применение криогенных и адсорбционных методов концентрирования.

При этом, если последние две задачи решены, то мембранная технология выделения Не основана на применении мембран и модулей на их основе, разработанных для иных систем – например, для выделения водорода. Поэтому поиск мембранных материалов и возможности получения из них мембран, высокоселективных и высокопроизводительных, для выделения гелия и являлся основной целью выполненной работы.

При разработке технологии разделения гелийсодержащих газовых смесей с помощью полимерных мембранных материалов были выполнены теоретические и экспериментальные исследования, включающие в себя:

- поиск и выбор из числа существующих в промышленности наиболее оптимальных мембранных материалов для создания из них промышленных газоразделительных мембран;
- проведение исследований отобранных мембранных полимерных материалов на лабораторном стенде;
- исследование возможности создания из мембранных материалов промышленных мембран в виде пленок (рулонные модули) или, что мы считаем наиболее выгодным, в виде полых волокон.
- исследования химической стойкости материалов к компонентам разделяемых газов;
- разработку методики расчета процессов разделения гелийсодержащих смесей с помощью полимерных мембран.

Следует отметить, что при концентрировании Не из природного и попутного газов желательно одновременной извлечение из них углеводородов ряда $C_2 – C_5$.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНОГО BN ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В АТТРИТОРЕ

Витязь П.А.[1], Сенють В.Т.[1], Ильющенко А.Ф.[2], Лисовская Ю.О.[2]

[1]Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, ул. Академическая, 12, 220072, vsenyut@tut.by

[2]Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь, iscentr@tut.by

Ключевые слова: наноструктурный нитрид бора, механоактивация, удельная поверхность

Использование аттриторов, планетарных и вибрационных мельниц позволяет существенно повысить эффективность и производительность обработки материалов. Исходное сырье, помещенное в реакционную камеру таких устройств, постоянно находится под воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций, что приводит к изменению структуры и фазового состава активируемых веществ.

В результате проведенных ранее исследований показано, что при механоактивации порошка гексагонального нитрида бора (ГНБ) в аттриторе наблюдается снижение интенсивности кристаллического пика (002) ГНБ, уменьшается межслоевое расстояние и размер кристаллитов [1], отмечается образование плотных форм BN и ромбоэдрического BN, который обычно встречается как примесь к основной гексагональной структуре [2]. С ростом времени механоактивации порошка происходит трансформация субструктуры BN от кристаллической к нанокристаллической и аморфной. Однако увеличение длительности аттриторной обработки приводит к загрязнению поверхности частиц порошка, что снижает эффективность механоактивации, ухудшает смачиваемость и взаимодействие BN со связующими и наполнителями. Поэтому важной задачей является оптимизация процесса механоактивации BN, позволяющая минимизировать затраты на получение порошка и синтезировать материал с заданной структурой и свойствами.

В качестве исходного материала в исследованиях использовался технический порошок ГНБ производства Запорожского абразивного комбината со средним размером зерна 5 мкм и степенью трехмерной упорядоченности близкой к единице. Количество примесей в нем не превышало 3 мас. %. Механоактивацию порошка ГНБ осуществляли в аттриторе вертикального типа при скорости вращения импеллера 300 об/мин в течение 15 мин.

Структурные исследования исходных порошков и продуктов размола осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия). Морфология поверхности образцов исследовалась при ускоряющем напряжении 20 кВ при увеличении: × 40000, × 50000, × 100000, × 150000, × 200000. Насыпную массу порошка BN определяли по ГОСТ 19440-94. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ на приборе «Акусорб-2100D». Пикнометрическую плотность порошков определяли волюмометрическим способом.

Морфология поверхности частиц нитрида бора после механоактивации представлена на рис. 1. Частицы нитрида бора имеют пластинчатую форму с четко выраженными скругленными гранями. Диаметр частиц изменяется от 100 до 300 нм, их толщина не превышает 50 нм. Рельеф поверхности отдельных частиц практически отсутствует. Инородных включений на поверхности частиц не выявлено.

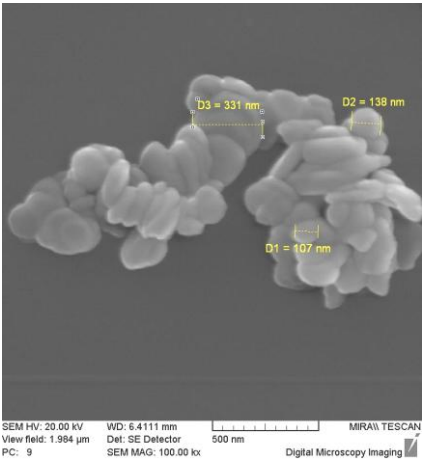


Рис. 1. Морфология частиц BN после механоактивации (х 100 000)

Удельная поверхность порошка в процессе обработки изменяется от 3,1 до 27,7 $м^2/г$, а насыпная плотность от 0,42 до 0,58 $г/см^3$. После химического травления механоактивированного порошка BN отмечается уменьшение его удельной поверхности почти в два раза при росте пикнометрической плотности на 10%, что можно объяснить частичным удалением при травлении остаточного гексагонального BN.

Работа выполнена в рамках ГПНИ "Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы", задание № 2.3.02.

Литература

1. Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. – Минск: Белорусская наука, 2005. – 359 С.
2. Голубев А.С., Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Нитрид бора. Структра, свойства, получение. – Киев: Наук. думка, 1987.- 200 С.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МИКРОПОТОКОВ В ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ КАПЛЕ

Власов К.О., Лебедев-Степанов П.В., Бузоверя М.Э., Щербак Ю.П.
СарФТИ НИЯУ МИФИ, 607186 Россия, г. Саров Нижегородская обл., ул. Духова, 6
konst_mephi@mail.ru, petrls@mail.ru, buzoverya@expd.vniief.ru, ypshcherbak@mephi.ru

Ключевые слова: моделирование, самосборка, наночастицы, испарение, микрокапля

Управление архитектурой ансамблей микро- и наночастиц в процессах их самосборки в высыхающей капле раствора – актуальная задача современной фундаментальной и прикладной науки (проектирование микроструктур и материалов с новыми свойствами) [1]. Одними из наиболее важных по значению и одними из наиболее трудных с точки зрения моделирования являются микрогидродинамические потоки раствора, возникающие в высыхающей капле и переносящие частицы [1,2]. Формирование сухого осадка напрямую зависит от характера потоков, возникающих в испаряющейся капле (рис. 1).

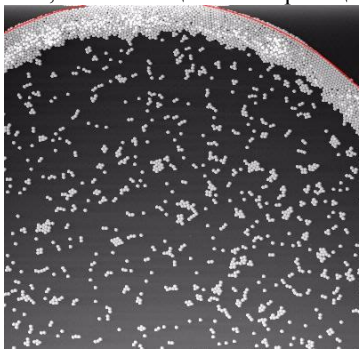


Рис. 1. Формирование кольцевой структуры из наночастиц на краю капли за счет радиальных микрогидродинамических потоков [1]

Первым шагом в моделирование процесса самосборки частиц сухого осадка стала разработка математической и компьютерной моделей для потоков в капле чистой жидкости. Поставлена и решена задача, решение которой позволяет получить представление о векторном поле скоростей $V(z,r,t)$ внутри испаряющейся капли для любого момента времени. В связи с большим объемом расчетных данных проводилась визуализация векторного поля скоростей в испаряющейся капле (рис. 2).

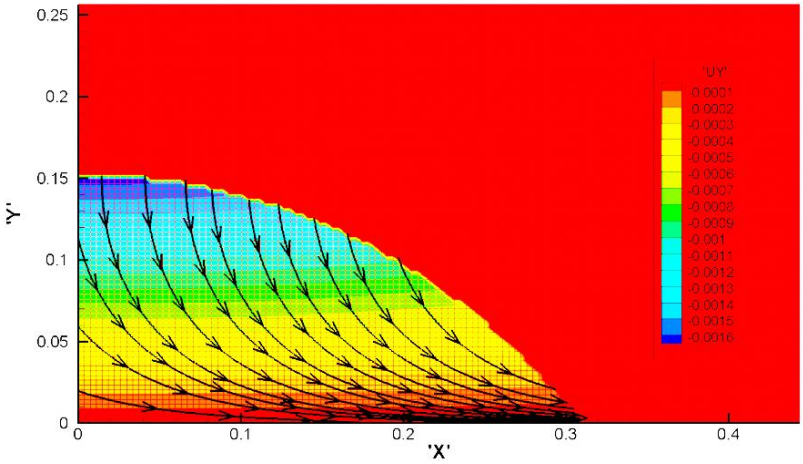


Рис. 2. Визуализация потоков в испаряющейся капле

Также удалось провести уникальное экспериментальное наблюдение микропотоков. Эксперименты проводились с использованием модельной жидкости. Данная жидкость представляет собой многокомпонентный коллоидный раствор.

С точки зрения медицины, анализ сухого осадка капель биологических жидкостей человека используется при диагностике заболеваний. В частности, широкое распространение получил метод клиновидной дегидратации [3].

Литература

1. П.В. Лебедев-Степанов, Р.М. Кадушников, С.П. Молчанов, Н.И. Рубин, Н.А. Штуркин, М.В. Алфимов Моделирование самосборки ансамблей микро и наночастиц в испаряющейся микрокапле раствора // Российские нанотехнологии, 2011. 1–2. С.
2. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten // Nature, 1997. 389. 827–829.
3. Ю.П. Щербак, М.Э. Бузоверя, И.В. Шишпор, М.Б. Карпухина, А.В. Густов Количественный микроструктурный анализ биожидкостей в диагностике и оценке эффективности лечения // Материалы I Всероссийской конференции «Процессы самоорганизации в высыхающих каплях многокомпонентных жидкостей: эксперименты, теории, приложения». Астрахань, 2010. С.191–198.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БОРИДА, СИЛИЦИДА И АЛЮМИНИДА ХРОМА ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Власова А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

anna.u.vlasova@gmail.com, pogozhev@rambler.ru

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горение, фазо- и структурообразование, композиционные материалы

Обеспечение высоких эксплуатационных характеристик изделий, подвергающихся одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа (режущий инструмент, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров), может быть достигнуто за счет нанесения многофункциональных покрытий, сочетающих в себе одновременно высокую твердость, жаро- и коррозионную стойкость. Для обеспечения высокого комплекса служебных (химических, механических и трибологических) свойств весьма перспективным является использование многокомпонентных покрытий на основе карбидов, боридов, нитридов и силицидов переходных металлов и интерметаллидов. Одним из наиболее перспективных методов получения таких покрытий является магнетронное распыление композиционных СВС мишеней-катодов, содержащих в своем составе все необходимые элементы в заданном соотношении.

В данной работе исследованы макрокинетика процесса горения, предложены механизмы фазо- и структурообразования и изучены свойства композиционных керамических материалов на основе борида, силицида и алюминида хрома. Экспериментальные составы реакционных смесей рассчитывались в предположении полного химического превращения исходных реагентов на образование продуктов синтеза, содержащих Cr_5Si_3, CrB_2 и Cr_4Al_9 в количестве 50 %, 10-35 % и 15-40 %, соответственно. Предварительные термодинамические расчеты показали, что снижение концентрации CrB_2 в составе продуктов синтеза должно приводить к снижению адиабатической температуры горения ($T_г^{ад}$), что подтверждается данными экспериментальных исследований с той лишь разницей, что значения $T_г^{ад}$ несколько выше реальной температуры горения ($T_г$). Увеличение начальной температуры СВС процесса приводит к увеличению $T_г$, при этом наблюдается линейная зависимость. Для каждого из исследуемых составов рассчитаны значения эффективной энергии активации $E_{эфф}$ процесса горения. Установлено, что

снижение содержания борида хрома в составе продуктов с 60 до 40 % способствует снижению значений $E_{эфф}$ с 290 до 110 кДж/моль, что может быть связано с изменением лимитирующей стадии процесса горения.

Компактные образцы композиционных материалов были получены по технологии силового СВС-компактирования. Установлено, что фазовый состав продуктов синтеза несколько отличается от расчетного и включает в себя фазы CrB, Cr_5Si_3 и Cr_4Al_{11}. При этом в составе образца с наибольшим содержанием борида хрома основу также составляет сложное тройное соединение $(Cr,Al)Si_2$.

Проведенные структурные исследования показали, что снижение содержания боридной составляющей приводит к существенному модифицированию структуры сплавов. В работе проведены комплексные исследования физико-механических свойств и жаростойкости полученных СВС-материалов. Показано, что с увеличением содержания боридной составляющей в компактных продуктах синтеза увеличивается скорость распространения звука в объеме образцов, а значения твердости практически одинаковы и изменяются в диапазоне 9,1-10,6 ГПа. Кроме того, полученные композиционные материалы обладают превосходной стойкостью к высокотемпературному окислению при T = 1000 ^oC. Их скорость окисления не превышает значения $1,1 \times 10^{-5}$ г/($м^2 \cdot с$) после 30 часов испытаний. Также следует отметить, что удельные скорости окисления всех материалов в исследуемой системе очень близки друг к другу и изменяются незначительно.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 3.30122011 от 30.12.2011 г. по теме: «Исследование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) новых жаростойких керамических материалов из многокомпонентных механически активированных (МА) систем с двумя и более ведущими химическими реакциями» в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы».

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Fe-Cr-10%Co

Вомпе Т.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49
tvompe@gmail.com

Ключевые слова: порошковые магниты, магнитотвердые материалы, магнитные гистерезисные свойства, коэрцитивная сила

Магнитотвёрдые материалы системы Fe-Cr-Co (ГОСТ 24897-81) обладают хорошим сочетанием высоких магнитных гистерезисных ($H_{св}$ = (40-80) кА/м, B_r = (1,1-1,6) Т, $(BH)_{макс.}$ = (32-72) кДж/м^3) и прочностных свойств ($\sigma_в$ ~ (800-1000) МПа).

В работе [1] на сплаве с пониженным содержанием кобальта Fe-Cr-10%Co легированного Si, Ti, Mo и Ge, Ta, Ni были получены следующие магнитные свойства: $H_{св}$ = (34-44) кА/м, B_r = (1,20-1,47) Тл, и $(BH)_{макс.}$ = (30-42) кДж/м^3. Эти данные открыли возможность разработки экономнолегированных сплавов Fe-Cr-Co с меньшим содержанием дорогого и остродефицитного материала кобальта.

Целью данной работы является изучение формирования магнитных гистерезисных свойств на порошковых сплавах Fe-Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si.

В качестве исходного материала были выбраны три порошковых сплава с различным содержанием хрома и пониженным содержанием кобальта: Fe-28%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si (далее сплав № 1), Fe-31,36%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si (сплав № 2) и Fe-24,64%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si (сплав № 3).

Для приготовления порошковых образцов использовались порошки железа (марки ВС), хрома (ПХС-1), кобальта (ПК-1У, ГОСТ 9721-79), молибдена и кремния. Смешивание проводили в турбулентном смесителе С2.0, одностороннее прессование - на ручном прессе в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность 77,3-77,8 %. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-И1 в вакууме 10^{-2} Па при температуре 1420 °С 2,5 часа. После спекания в силу использования схемы одностороннего прессования разница в размерах нижнего и верхнего диаметров составляла 0,2 мм. Относительная плотность готовых образцов составляла 97,9-99,1 %.

Магнитные гистерезисные свойства изучали на гистерезисографе «Permagraph L» и УИ.ФИ-400\5-003. Измерение твердости проводили методом Виккерса на универсальном твердомере фирмы Instron Wolpert Instruments марки DIGI-TESTOR 930. Для изучения фазового состава снимали рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-4 в CoK_α-излучении.

Термообработку спечённых образцов проводили по следующему режиму: закалка от 1150-1200 °С в воде, нагрев до температуры T_1, выдержка при этой температуре в течение нескольких минут, охлаждение в магнитном поле с скоростью v_1 с температуры T_2 до T_3, последующее охлаждение без поля до температуры T_4 со скоростью v_2. Всю термообработку, включая термомагнитную, проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом, обеспечивавшем напряжённость магнитного поля H = 320 кА/м.

В результате проведенной работы были получены следующие магнитные гистерезисные свойства, которые приведены в таблице.

Номер сплава	Br, Тл	Hc, А/м	$(BH)_{max}$, кДж/м^3
1	1,126	40,00	31,9
1	1,267	17,10	12,0
2	1,084	39,10	23,1
2	1,159	15,65	10,3
3	1,308	32,31	24,2
3	1,355	14,90	9,4

Данные получены на режимах термообработки, которые в дальнейшем будут оптимизированы.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН Алымову М.И., д.т.н. Миляеву И.М., д.т.н. Юсупову В.С., н.с. Анкудинову А.Б., м.н.с. Пруцкову М.Е., а также н.с. центра композиционных материалов МИСиС Свиридовой Т.А.

Литература

1. Chin T.S. «Magnetic properties and microstructures of Fe-Cr-10 wt.% Co-M (M=Si/Ti/Ni/Mo/Ge/Ta) permanent magnet alloys» / T.S. Chin, T.H. Chen, C.Y Chen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1985. v.50. P. 214-222.

КАВИТАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Воропаев С.А.[1], Шкинев В.М.[1], Днестровский А.Ю.[1], Пономарева Е.А.[1], Яхьяева Д.Р.[2], Юртов Е.В.[2]

[1] Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 119991, Москва, ул. Косыгина, 19

[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

vshkinev@mail.ru, svoropaev@rambler.ru, katerinaii@inbox.ru

Ключевые слова: наноалмазы, кавитация, ГЦК-углерод

В последние годы интерес к наноалмазам лишь возрастает, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствам. При этом термин «наноалмаз» (НА) применяется к нескольким объектам: наноразмерные кристаллы алмаза, встречающиеся в метеоритах, зерна поликристаллических алмазных пленок и, наконец, синтетические наноалмазные порошки и суспензии, получаемые различными способами. При этом спектр их использования еще более широк: применение наноалмазов улучшает качество микроабразивных и полировальных составов, смазочных масел, абразивных инструментов, полимерных композиций, резин и каучуков, систем магнитной записи. Наночастицы с более совершенной, регулярной структурой могут быть использованы в медицине, а также для создания элементов наноэлектроники, селективных адсорбентов и катализаторов.

В данной работе представлен способ синтеза алмазных наночастиц путем гидродинамической кавитации, в результате которой достигались высокие температуры и давления, необходимые для образования структуры алмаза из атомов углерода. Экспериментальные исследования проводились на установке, схема, которой представлена и описана в работе [1]. В качестве источника углерода использовали органические растворители – бензол и толуол.



Рис.1. Изображение наноалмазов из бензола (x100000)

В результате обработки рабочей жидкости и последующего извлечения и очистки полученные частицы исследовали методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии. Показано, что в условиях кавита-

ционного синтеза образуются частицы наноалмазов размеров порядка 10-30 нм (рис.1)и менее 10 нм в случае использования в качестве рабочей жидкости бензола и толуола соответственно. При этом сопоставлении электронограмм частиц наноалмаза обоих типов с табличными значениями межплоскостных расстояний для алмаза наблюдается очень хорошее соответствие для всех алмазных линий. Однако наличие линии, соответствующей плоскости 200 (табл1), запрещенной для решетки алмаза (пространственная группа Fd3m), но разрешенной для ГЦК решетки (пространственная группа Fm3m). свидетельствует о том, что в продуктах кавитационного синтеза присутствует смесь разных кристаллических фаз – обычной алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода. При этом более мелкие частицы, полученные из толуола почти целиком состоят из чистой алмазной фазы, тогда как в более крупных частицах доля фазы ГЦК-углерода становится заметной

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм

Номер линии и плоскость (hkl)		Кавитационный алмаз из бензола A	Кавитационный алмаз из толуола A	ГЦК решетка алмаза A
1	111	2.06	2.06	2.06
2	200*	1.79	1.85	1.783
3	220	1.26	1.26	1.261
4	311	1.08	1.076	1.0754
5	331	0.821	0.814	0.8182

Анализ рамановских спектров образцов указывает на наличие ультрадисперсного кристаллического графита, что по видимому, связано с меньшим сжатием кавитационных полостей, при котором не достигаются значения давления и температуры, характерные для области термодинамической стабильности алмазной фазы.

Такой состав получаемых наночастиц предполагает наличие полупроводниковых свойств с электронным типом проводимости, что может быть использовано в микроэлектронике.

Литература

1. Э.М. Галимов, А.М. Кудин, и др. ДАН, **2004**, 395(2), 187

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА CeO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вохмянин Д.С., Порозова С.Е.

Кафедра «Порошковое материаловедение» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский университет», 614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6
keramik@pm.pstu.ac.ru

Ключевые слова: диоксид церия, золь-гель метод

Диоксид церия привлекает внимание исследователей в основном в качестве добавки при изготовлении керамических материалов на основе диоксида циркония. Смешанные оксиды CeO_2-ZrO_2 находят широкое применение в различных областях. Интерес к данной системе обусловлен возможностью образования твердых растворов, характеризующихся более высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки и высокой кислородной емкостью, чем у Y_2O_3-ZrO_2, механической прочностью и термической устойчивостью. Смешанные оксиды CeO_2-ZrO_2 используются в производстве твердых топливных элементов, газовых сенсоров, кислородпроводящих материалов и других керамических изделий, входят в состав катализаторов, предназначенных для дожига выхлопных газов автомобилей, используются в реакциях селективного и полного окисления углеводородов, при дегидрогенизации спиртов и т.д. При получении композиционных материалов в системе Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 диоксид церия является эффективной добавкой, позволяющей повысить механическую прочность и коррозионную стойкость керамики.

Способы введения диоксида церия в состав материалов различны. Одним из них является введение готового ультрадисперсного порошка, от размеров частиц которого зависит скорость реакций, а иногда и состав образовавшихся продуктов.

Порошок диоксида церия получали по золь-гель методу из водно-этанольного раствора азотнокислого церия (III) обратным осаждением аммиаком. Для поддержания постоянного значения pH использовали аммиачно-хлоридный буферный раствор. Перед осаждением в готовый водно-этанольный раствор азотнокислого церия (III) при нагревании и интенсивном перемешивании вводили 1%-ный раствор водорастворимого полимера, в качестве которого использовали агар-агар. Осаждение проводили медленным добавлением раствора азотнокислого церия (III) к рассчитанному количеству аммиачного буферного раствора. После коагуляции образовавшегося геля осадок отфильтровывали, промывали и высушивали.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) высушенного осадка проводили на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* до температуры 1000 ^{0}C со скоростью нагревания 5 ^{0}C/мин. Потери массы составили

всего 6,3 %, что связано, по-видимому, с окислением Ce(III) до Ce(IV). На дериватограмме отмечено 2 экзоэффекта при 190 и 220 ^{0}C. При дальнейшем нагревании изменений не происходило. На основании полученных данных разработан режим прокаливания высушенного осадка в воздушной атмосфере. Выдержки проводили при температурах, соответствующих характеристическим точкам на кривой ДТА. Максимальная температура нагрева 250 ^{0}C.

Фазовый состав прокаленного порошка определяли методом комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света *«SENTERRA» (Bruker)* при длине волны излучающего лазера 532 нм и методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре *XRD*-6000, *Shimadzu* в *Cu* k_α-излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных *Shimadzu XRD*-6000/7000 *V*5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных *ICDD* (*International Centre for Diffraction Data*) *PDF*–2. Исследовали порошок после проведения ДТА (максимальная температура прокаливания 1000 ^{0}C) и порошок, прокаленный по разработанному режиму (максимальная температура 250 ^{0}C).

Рамановские спектры обоих порошков идентичны. На них выделяется только один интенсивный пик при волновом числе 460 см$^{-1}$. По литературным данным спектр соответствует диоксиду церия. Дифрактограммы обоих порошков также идентичны и соответствуют дифрактограмме кубической модификации диоксида церия (*PDF Number* 81-729). Таким образом, при получении порошка диоксида церия по описанному методу для прокаливания коагулята достаточно температуры 250 ^{0}C. Получившийся порошок хорошо окристаллизован и по фазовому составу не отличается от порошка, прокаленного при существенно более высокой температуре.

Удельную поверхность прокаленного при 250 ^{0}C порошка определяли методом тепловой десорбции азота (методом БЭТ) на приборе *Sorbi* 4.1 и по известной формуле рассчитывали средний размер частиц. Удельная поверхность составила 66,77 м^2/г, а средний размер частиц – 12 нм. Ранее на синтезированных по аналогичной методике порошках диоксида циркония были проведены исследования размеров полученных частиц на анализаторе размеров частиц *DC*-24000 (*CPS Instruments*). Непосредственные измерения среднего размера, распределения частиц по размерам и индекса полидисперсности частиц порошков показали хорошую сходимость с расчетами по величине удельной поверхности.

ПСЕВДОМОЛЕКУЛЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ ИНДИЙ–МЕДЬ

Вус В.М.,[1] Мудрый С.И.,[1] Якимович А.Я.[2]

[1]Кафедра физики металлов, Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, Львов, 79008
*[2]Кафедра неорганической химии / химии материалов,*Венский *университет*
ул. Верингерштрассе, 42, Вена, *А-1090*
VusVoM@gmail.com, yakymovych@online.ua, stepanmudry@gmail.com

Ключевые слова: вязкость, интерметаллиды, система медь-индий, расплав

Система индий–медь привлекает внимание исследователей с точки зрения возможностей использования ее сплавов в качестве безсвинцовых припоев. В этой связи необходимо иметь сведения о структуре и физических свойствах, как в твердом так и жидком состояниях. К сожалению, на сегодня не существует достаточного количества работ, из которых можно получить исчерпывающую информацию о структурном состоянии расплава вблизи температуры плавления и его роли при формировании свойств после перехода в жидкое состояние.

Система Cu-In представляет особый случай в первую очередь из-за того что в ней существуют несколько промежуточных фаз с различной температурной и концентрационной стабильностью. Однако непосредственно с жидкого состояния образуются лишь две из них- β и γ – фаз,б что предполагает сохранение некоторой части химически упорядоченных микрообластей после перехода в жидкое состояние. Кроме этого между указанными соединениями существует “конкуренция” относительно выявления экстремальной точки на концентрационных зависимостях структурных параметров и физических свойств [1]. Из литературных данных известно, что такая экстремальная точка соответствует стехиометрии Cu_4In [1] либо Cu_3In [2] несмотря на то, что в твердом состоянии такого соединения не существует.

В этой связи проводилось исследование температурной зависимости вязкости расплава этой концентрации. Экспериментальные измерения проводились методом крутильных колебаний цилиндра с расплавом. На рис 1. показано температурную зависимость коэффициента вязкости в сравнении с литературными данными вязкости расплавов исследуемой системы.

С целью исследования изменений энергии межатомного взаимодействия использована методика согласно [5], которая позволяет рассчитать изменения энергий межатомного взаимо-действия $\Delta\varepsilon_{Cu\text{-}Cu}$, $\Delta\varepsilon_{In\text{-}In}$ и $\Delta\varepsilon_{Cu\text{-}In}$. Рассчитанная энергия меж-атомного взаимодействия сильно зависит от состава. Также макси-

мальное значение $\Delta\varepsilon_{Cu\text{-}In}$, полученное в области, богатой медью, может свидетельствовать о преобладающе взаимодействии атомов разного сорта в этом концентрационном интервале.

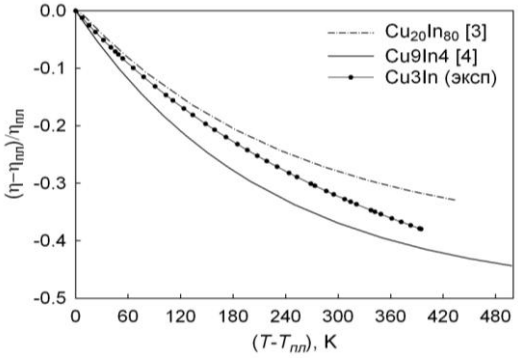


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости расплавов системы Cu-In

Таким образом, исследуемый расплав можно представить как совокупность кластеров различного типа, среди которых в небольшом температурном интервале после плавления доминируют кластеры с преимущественным взаимодействием атомов разного сорта. Эти кластеры можно рассматривать как молекулярные кластеры на основе псевдомолекул со стехиометрией более близкой к Cu_4In чем к Cu_3In. Растворение этих кластеров в металлической матрице может происходить в различном темпе, что в конечном итоге определяет отклонения температурной зависимости вязкости от классической закономерности.

Литература

1. O. Akinlade, R.N. Singh, J. Alloys Comp. 333 (2002) 84–90.
2. S. Mudry, M. Komarnytsky, A. Korolyshyn, S. Prokhorenko, Proceeding of the 14th International Science Conference on Advanced Materials & Technologies, Zakopane (1995), pp. 333–340.
3. S.J. Cheng, Z.H. Wang, X.F. Bian, X.B. Qin, P.C. Si, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 14(1) (2004) 161-165.
4. S.J. Cheng, Z.H. Wang, X.F. Bian, X.P. Sui, Rare metals, 25(1) (2006) 27-31.
5. Ю.О. Єсин, М.Г. Валишев, В.М. Баев, П.В. Гельд, Журн. физ. химии. 51 (1977) 2524-2528.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Гаврилова Д.Ю., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
dasha_o@mail.ru

Ключевые слова: наноматериалы, диоксид титана, фотоэлектрохимическое разложение воды

В связи с истощением мировых ресурсов ископаемого топлива и с ухудшением экологической обстановки в мире, актуальной проблемой становится создание и разработка экологических энергетических систем на основе водорода. Одним из перспективных методов получения водорода является метод фоторазложения воды под действием солнечного света с помощью полупроводниковых материалов. Для реализации данного процесса полупроводниковые материалы должны обладать подходящей шириной запрещенной зоны, способностью разделять носители заряда для предотвращения рекомбинации, а также должны быть химически стабильны в водных растворах электролитах. Совокупность этих требований приводит к тому, что в качестве фотоэлектродных материалов рассматривают диоксид титана. Существует 2 типа фотокатализаторов для фотокаталитического разложения воды согласно их конфигурации:

- фотоэлектрохимические ячейки (ФЭЯ)
- порошковые фотокаталитические системы (ПФКС)

В ФЭЯ в разложении воды принимают участие 2 электрода, погруженные в электролит, один из электродов облучается светом. В случае же ПФКС каждая частица вещества, являясь микро- или нано-фотоэлектродом, выступает как окислитель, так и восстановитель в реакции разложения. ПФКС по сравнению с ФЭЯ имеют ряд недостатков, такие как необходимость разделения носителей заряда, а также сепарации стехиометрических количеств газов, для предотвращения обратной реакции, однако подобные системы намного проще и дешевле.

В настоящей работе были получены материалы как для использования в качестве ПФКС, так и для создания электродов для ФЭЯ.

В ходе гидротермальной обработки аморфного геля $TiO_2 \cdot nH_2O$ (T=250°C, t=12 ч) в воде получились сферические частицы анатаза диаметром 30 нм. По данным РФА при гидротермальной обработке $TiO_2 \cdot nH_2O$ (T=250°C, t=12 ч) в 10М растворе NaOH и 10М KOH образовались стержни титанатов натрия и калия составов $Na_2Ti_3O_7$ и $K_2Ti_8O_{17}$, соответственно. По данным РЭМ размер частиц титаната натрия составил в ширину ~ 50-300 нм, в длину ~ 0.5-15 μм. Размеры стержней титаната калия составили в ширину ~10 нм, в длину ~ 100-200 нм. С помощью спектров диффузионного отражения и преобразо-

ваний кубелка мунка была посчитана для каждого образца ширина запрещенной зоны, которая составила 3.3 эВ для анатаза, 3.7 эВ- $Na_2Ti_3O_7$, 3.5 эВ - $K_2Ti_8O_{17}$.

В работе пленки диоксида титана на металлическом титане были получены методом анодного окисления. Длина образовавшихся упорядоченных нанотрубок составила ~20 мкм, диаметр пор 100нм, толщина стенок около 10 нм. Стоит отметить, что по данным РФА в результате анодирования на поверхности металлического титана образуются аморфные трубки TiO_2. Синтезированные образцы были подвергнуты гидротермальной кристаллизации в воде при температуре 250°С в течение 2 часов. Стоит отметить, что в данном случае происходит перекристаллизация исходных трубок с образованием анатаза.

В ходе гидротермальной обработки в 10М растворах NaOH и KOH металлического титана были получены наностержни титанатов натрия и калия, соответственно.

ОПТИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ

Гайдук А.Е.[1,2], Григорьева Т.И.[2], Хасанов Т.Х.[2]

[1]Новосибирский Государственный Университет,
ул. Пирогова 2, 630090, Новосибирск, Россия
[2]Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
пр. Лаврентьева 13, 630090, Новосибирск, Россия
agff2008@ya.ru

Ключевые слова: никель, эллипсометрия, наноразмерные пленки, размерные эффекты

В настоящей работе приведены результаты исследования пленок никеля. Обнаружено что показатель преломления окисной пленки на поверхности никеля существенно меньше объемного значения NiO. Аналогичные результаты были получены для окисной пленки титана [1]. Однако, в отличие от титана, толщина окисной пленки на поверхности никеля от времени выдержки на воздушной атмосфере в рамках изотропной модели существенно не изменяется, но структура поверхности ощутимо меняется.

Никель считается более устойчивым материалом к воздействую атмосферного воздуха в отличие от титана, кремния, железа и других. Поэтому, результаты измерений оптических постоянных для никеля на воздухе и в высоком вакууме не должны отличаться. Но, с другой стороны, принято, что устойчивость никеля обусловлена образованием тонкой окисной пленки на его поверхности, которая защищает его от дальнейшего окисления в отличие от выше упомянутых материалов. Эти факты для наших исследований подтвердились. Добавочно мы обнаружили, что окисная пленка после хранения никеля в атмосфере воздуха в течение двух лет кристаллизуется и обнаруживается анизотропия. Кроме того, обнаружено размерные эффекты в наноразмерных пленках никеля.

Эти факты установлены на основе комплексных исследований на эллипсометрах (ЛЭФ-2 и ЛЭФ-3М на длинах волн 632.8 и 488.2 нм), атомно силовым микроскопе (АСМ) и оптическом профилометре (ОП).

Напомним, что суть эллипсометрического метода заключается в следующем.

При взаимодействии света с объектом исследования происходит зеркальное отражение, преломление, рассеяние и изменение состояния эллипса поляризации (СЭП). Последнее весьма чувствительно к изменениям оптических параметров исследуемого объекта, что и является основой эллипсометрии. В эллипсометрии сравниваются СЭП до и после взаимодействия света с исследуемой системой (более подробно см. [2])

Напыление никеля (чистотой 99.95%) со скоростью 1-2 нм/сек производилось путем термического испарения из вольфрамовой лодочки при тем-

пературе 100°С на плоскопараллельные подложки из плавленого кварца (диаметром 15 мм и толщиной 2 мм), которые были специально подготовлены. Поверхность подложек механически полировалась и химически очищалась. Из вакуумной камеры подложки извлекались при температуре близкой к комнатной (~40°С). Фазовый состав нанесенных пленок никеля контролировался методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО).

С помощью эллипсометра измерены показатели преломления и затухания никеля с учетом окисной пленки на его поверхности. А также измерены толщины пленок никеля и окисла по специально разработанной методике [1]. Кроме того, толщины пленок никеля измерены двумя другими независимыми методами (АСМ и ОП). Решение обратной задачи эллипсометрии для разных известных толщин (толщины, полученные по данным АСМ и ОП) пленок никеля показало, что по мере уменьшения толщины растет показатель преломления (см. рис. 1).

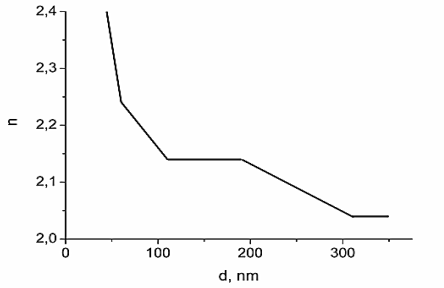


Рис. 1. Зависимость показателя преломления (n) пленки от ее толщины (d)

Также, показатель затухания уменьшается по мере уменьшения толщины, но существенно слабее. Обнаруженные явления объясняются так называемыми оптическими размерными эффектами.

Литература

1. Григорьева Т.И., Хасанов Т. Оптические постоянные наноразмерных пленок металлического титана // Опт. и спектр. 2010. Т.108. Вып.4. С. 629-636.
2. Аззам Р. и Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир. 1981. 584 с. (Пер. с англ. яз. Azzam R. M. A. and Bashara N. M. Ellipsometry and polarized light (Noth-Holland, Amsterdam 1977).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ

Гайдук А.Е.[1,2], Хасанов Т.[2]

[1]Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова 2, 630090, Новосибирск, Россия

[2]Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, пр. Лаврентьева 13, 630090, Новосибирск, Россия

agff2008@ya.ru

Ключевые слова: никель, наноразмерные пленки, размерные эффекты

Классический размерный эффект - явление зависимости физических характеристик твердого тела от его геометрических характеристик, при котором один из геометрических параметров сопоставим с длиной свободного пробега квазичастиц, реализующих энергетический спектр [1].

Длительное время исследования были направлены на изучение влияния размерных эффектов на проводимость и теплопроводность. Интерес к оптическим размерным эффектам возник сравнительно недавно, и до сих пор в некоторых работах объяснение природы данных явлений носит лишь качественный характер [2]. Поэтому предметом данного сообщения является количественный расчет влияния размерных эффектов на оптические характеристики металлов. Не умаляя общности, можно провести рассмотрение на типичном представителе класса переходных металлов – никеле.

Комплексная диэлектрическая проницаемость проводящей среды может быть представлена в следующем виде[3]:

$\varepsilon(\omega)= \varepsilon^{(f)}(\omega)+ \varepsilon^{(b)}(\omega)$,

где $\varepsilon^{(f)}(\omega)$ –вклад в диэлектрическую проницаемость свободных электронов, описываемая теорией Друде, а $\varepsilon^{(b)}(\omega)$-вклад межзонных переходов:

$$\varepsilon^{(f)}(\omega) = 1 - \frac{{\Omega_p}^2}{\omega(\omega - i\Gamma_0)} \qquad \varepsilon^{(b)}(\omega) = \sum_{j=1}^{k} \frac{f_j {\omega_p}^2}{\left({\omega_j}^2 - \omega^2\right) + i\omega\Gamma_j}$$

где f_j- силы осцилляторов, ω_j- частоты осцилляторов, Γ_j- коэффициенты затухания, ω_p- плазменная частота.

С другой стороны, для определения высокочастотной проводимости монокристаллических пленок с учетом размерных эффектов, применим подход, предложенный в работе [4]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1+i\omega\tau} - \frac{3\sigma_0}{8\alpha(1+i\omega\tau)^2} + \frac{3\sigma_0}{2\alpha(1+i\omega\tau)^2} \int_1^\infty dt \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right) e^{-\alpha t(1+i\omega\tau)},$$

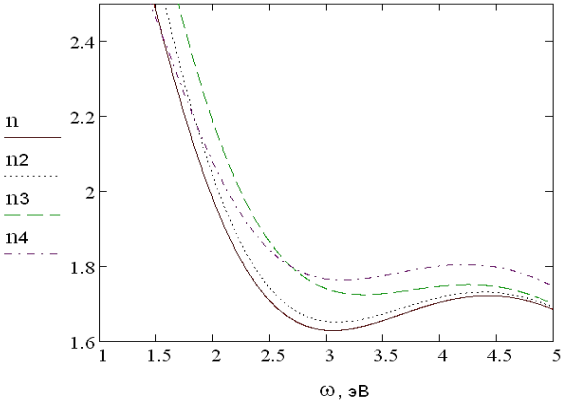
где α – отношение толщины пленки к длине свободного пробега электрона, τ – время свободного пробега электрона.

В свою очередь, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и показатель затухания могут быть найдены по формулам:

$$\varepsilon^{(f)}(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} \qquad N = n - ik = \varepsilon^{1/2}$$

Однако данная модель учитывает только вклад свободных электронов в диэлектрическую проницаемость. Комбинируя с $\varepsilon^{(b)}(\omega)$, можно получить закон дисперсии для тонкой пленки.

Используя литературные данные [3] диэлектрической проницаемости объемного никеля, можно получить закон дисперсии для тонких пленок. На рисунке представлены зависимости показателя преломления от частоты для объемного материала (n), пленки толщиной 60 нм (n2), 24 нм (n3), 12 нм (n4) . Длина свободного пробега электрона предполагалась равной 30 нм.



Литература

1. Физическая энциклопедия / под ред. Прохорова М., 1988 — 1998
2. Nanoscience and Nanotechnology Letters / 2009, Vol.1, No 1, pp. 32-36
3. Applied optics/ 1998, Vol. 37, No 22, pp. 5271- 5283
4. Physical rewiew/ 1966, Vol. 144, No 2, pp. 405-410

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗОЛЬ - ГЕЛЬ МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Галкина О.Л.[1,2], Виноградов В.В.[2], Агафонов А.В.[2]

[1] Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, 153000, просп. Фр. Энгельса, д.7.;
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН г. Иваново, 153045, ул. Академическая, д.1.
olgalgalkina@mail.ru, vvv@isc-ras.ru, ava@isc-ras.ru

Ключевые слова: диоксид титана, золь-гель синтез, целлюлоза

В современном материаловедении активно развиваются подходы по синтезу гибридных текстильных волокон, модифицированных различными наночастицами оксидов металлов, в частности оксидами титана, кремния и алюминия. Такие гибридные материалы приобретают новые свойства: фотокаталитическая активность, УФ – защита, антимикробные свойства, электропроводность, грязе – и маслоотталкивающие, самоочищающиеся свойства. В настоящее время, наночастицы диоксида титана все чаще используются для обесцвечивания пятен на поверхности волокон ткани. Среди широкого спектра возможного практического применения основной трудностью, при создании гибридных материалов, является отсутствие прочных связей между наночастицами диоксида титана и полимером, что приводит к ухудшению свойств в процессе эксплуатации.

В данной работе авторами развивается способ прививания наночастиц кристаллического диоксида титана к хлопчатобумажным материалам за счет использования сшивающих агентов - интермедиатов, а именно различных поликарбоновых кислот, с помощью которых за счет реакции этерификации происходит образование поперечных связей.

С целью равномерного нанесения активного компонента внутри и на поверхности целлюлозного волокна, хлопковые ткани обрабатывали гидрозолем кристаллического диоксида титана. Нанокристаллический диоксид титана был получен методом низкотемпературного золь – гель синтеза в водной среде. Связывание частиц диоксида титана с поверхностью хлопкового волокна происходило с помощью сшивающего агента – 1,2,3,4 бутан тетракарбоновой кислоты.

Морфология, текстурные свойства, термическая стабильность хлопкового волокна до и после обработки наночастицами TiO_2 были изучены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), ИК – спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией/десорбции азота, термическим анализом.

Для изучения морфологии полученных материалов, были получены электронно-микроскопические снимки необработанных и обработанных TiO_2 текстильных волокон. Было найдено, что обработка хлопковых волокон гид-

розолем кристаллического диоксида титана не приводит к образованию агрегатов на их поверхности, а наоборот, позволяет достичь равномерного распределения по всей поверхности, благодаря высокой седиментационной устойчивости золя (более 2 месяцев) и малому размеру частиц.

Согласно РФА, полученные материалы обладают преимущественно анатазно–брукитной модификацией со средним размером кристаллитов 5 нм.

По данным ИК – спектроскопии, в модифицированных диоксидом титана образцах присутствует полоса поглощения 1170 $см^{-1}$, свидетельствующая о наличии прочной Ti-O-C связи.

Для исследования пористой структуры хлопкового волокна до и после обработки наночастицами TiO_2 была проведена низкотемпературная адсорбция/десорбция азота. Для всех полученных материалов характерно наличие только микропор.

Фотоактивность материалов оценивали по кинетике разложения модельного красителя Родамина Б. Было установлено, что хлопковые волокна, обработанные модифицированным диоксидом титана, проявляют ярко выраженные самоочищающиеся свойства уже после 5 минут облучения (рис. 1).

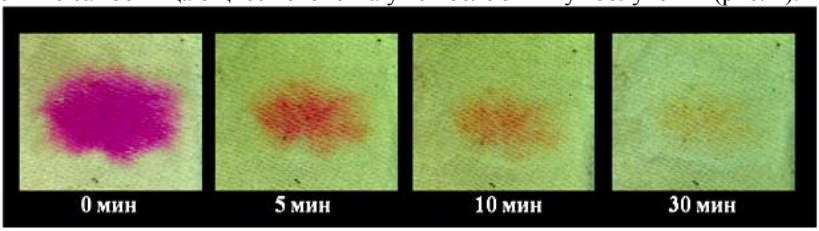


Рис. 1. Фотодеструкция Родамина Б на модифицированной TiO_2 ткани

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ПРОТОТИПОВ ВТСП ПРОВОДОВ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Гараева М.Я., Крылова Т.С., Строев А.М., Черных И.А., Занавескин М.Л., Шавкин С.В.

НИЦ «Курчатовский Институт»123182, Москва, пл. Курчатова, д. 1
garaeva-maria@yandex.ru, Krylova-TS@yandex.ru

Ключевые слова: ВТСП провода второго поколения, импульсное лазерное осаждение, буферные слои, RABiTS

Токонесущие ленты второго поколения на основе ВТСП представляют собой многослойную структуру, состоящую из металлической гибкой подложки, буферных слоев, сверхпроводящего слоя и защитного слоя. Буферные слои выполняют следующие функции: предотвращение окисления подложки, предотвращение химических взаимодействий между металлической лентой и сверхпроводящим слоем, предотвращение диффузии Ni в ВТСП-слой, формирование или наследование текстуры, согласование параметров решеток и коэффициентов теплового расширения.

Ключевую роль в изготовлении токонесущих проводов второго поколения на основе ВТСП играет формирование затравочного буферного слоя. Основная задача состоит в том, что в процессе осаждения оксидного слоя на металлическую ленту необходимо не допустить окисления подложки. Формирование затравочного слоя, имеющего кристаллическую ориентацию (100) и гладкую поверхность, является первым шагом к созданию полной буферной архитектуры и, в дальнейшем, ВТСП проводов второго поколения с высокими критическими характеристиками.

Существует два основных метода текстурирования металлической подложки: RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrates) – метод текстурирования металлических лент посредством прокатки и последующего отжига, IBAD (ion beam assisted deposition) – метод текстурирования металлических лент в процессе нанесения пленки посредством ассистирующего ионного пучка. В нашей работе в качестве подложек для ВТСП проводов второго поколения использовались текстурированные металлические ленты типа RABiTS из сплава никеля легированного 5-ю атомарными процентами вольфрама производства ОАО "ВНИИНМ" им. академика А.А. Бочвара. Острота текстуры в плоскости ленты не хуже 8°. Затравочный буферный слой оксида иттрия Y_2O_3 был сформирован методом импульсного лазерного осаждения. Целью данной работы было определение условий нанесения, при которых происходит наследование текстуры подложки. Процесс проводился при различных условиях роста: в условиях высокого вакуума и в газовой смеси $Ar+H_2$. Температура подложки варьировалась в диапазоне 560-760°C.

Текстурные и структурные характеристики исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции в геометрии Брегга-Брентано и в режиме снятия полюсных фигур. Острота текстуры полученного буферного слоя не хуже 8°, что соответствует значению остроты текстуры в плоскости ленты.

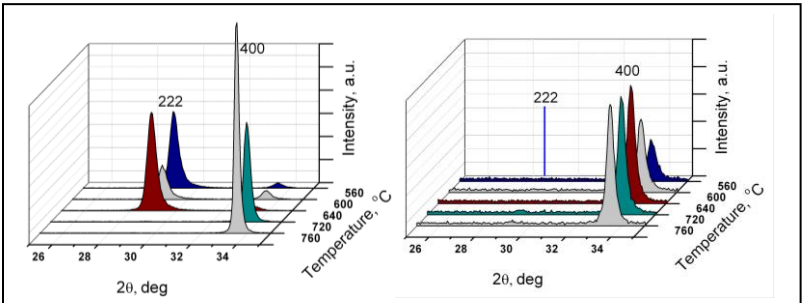


Рис. 1
Рентгеновская дифрактограмма слоев Y_2O_3, сформированных
а) в условиях высокого вакуума
б) в газовой смеси $Ar+H_2$

Показано, что при формировании затравочного слоя в условиях высокого вакуума переход от кристаллографической ориентации (100) к (111) происходит при температуре 640°C, в то время как при формировании в восстанавливающей среде в данном диапазоне температур такого перехода не происходит, что свидетельствует о том, что формированиее ориентации (111) может быть связано с окислением подложки на начальных стадиях роста, что приводит к деградации эпитаксиального роста затравочного слоя., в то время как в восстанавливающей среде окисления подложки не происходит, и пленка формируется с ориентацией (100) в более широком диапазоне температур (рис.1).

Таким образом, формирование затравочного слоя Y_2O_3 в восстанавливающей среде возможно при более низких температурах, что может способствовать уменьшению диффузии Ni в сверхпроводящий слой.

ИЗМЕНЕНИЯ МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЗИГ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ Si^+

Гарпуль О.З., Пылыпив В.М., Соловко Я.Т.

Прикарпатский нацыональный университет им. Василия Стефаника, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина
ogorishna@ukr.net, pylypiv.v@gmail.com, jaroslavsol@rambler.ru

Ключевые слова: железо-итриевый гранат, ионная имплантация, намагниченность насыщения, ширина линии ФМР

Одним из эффективных способов изменения магнитной, электронной и кристаллической подсистем является использование ионной бомбардировки поверхности пленок тяжелыми ионами, такими как Si^+. В литературе имплантация кремнием практически не рассмотрена, хотя она имеет свои особенности деформации решетки в области имплантированного слоя, что приводит к неоднородности рельефа поверхности, аморфизации приповерхностного слоя, перераспределения химических элементов на поверхности и т.д.; изменении доменной структуры, намагниченности насыщения, кривых перемагничивания и ферромагнитного резонанса (ФМР).

Целью наших исследований является установление влияния имплантации ионами Si^+ на магнитные свойства (доменную структуру, намагниченность насыщения, кривые перемагничивания и ФМР).

В качестве модельных образцов были выбраны монокристаллические пленки железо-итриевого гранату (ЗИГ) с параметром решетки a_f = 12,3697 Å и толщиной h = 4,28 мкм, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложке гадолиний-галиевого гранату (a_s = 12,3820 Å) с ориентацией в плоскости (111). Имплантация проводилась на установке «Везувий-8» потоком ионов Si^+ с дозой $D = 5 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ и энергиями 100 и 150 кэВ.

Наблюдение доменной структуры проводились в геометрии Фарадея с использованием микроскопа Nikon Eclipse Pol-100 (Япония). Для наблюдения и регистрации изображений использовалась ПЗС камера PL-A662 (Pixelink, США).

Измерение намагниченности насыщения и кривых перемагничивания эпитаксиальных пленок железо-итриевого гранату проводилось методом вибрационного магнитометра с вибрирующим образцом (VSM - vibrating sample magnetometer). Магнитный момент подложки учитывался по наклону полевой зависимости выше поля насыщения пленки. Намагниченность насыщения всех исследуемых пленок составляла примерно 1760 Гс.

Ширина линии ФМР измерялась двумя методами - разрушительным и неразрушающим. Первый метод - это реализация классического метода ФМР, где величина ширины линии ФМР $2\Delta H$ определялась как ширина линии резонансного поглощения на половине его высоты. Второй метод определения

ширины линии ФМР - неразрушающий - называется метода «магнитной ямы», который реализован на спектрометре ААЖС.468213.002 (НПП «Карат»).

Таким образом, при использовании перечисленных методов исследования установлено следующее:

• в имплантированных образцах наблюдалось образование единичных ЦМД, характер и период полосатой доменной структуры при этом не менялся;

• процесс имплантации влияет на магнитную анизотропию, а именно увеличивает одноосные анизотропию;

• изменений в намагниченности насыщения и поле насыщения эпитаксиальных пленок в сравнении с номинально чистым ЗИГ не выявлено;

• выявлены незначительные изменения в кривых перемагничивания вдоль направления перпендикулярного к поверхности образцов. Наиболее существенное отличие наблюдалась образца, имплантированного ионами с энергиями 100 кэВ;

• изменений в кривых перемагничивания вдоль кристаллографических направлений [110] и [112], лежащие в плоскости пленки, не наблюдалось;

• ширина линии ФМР после имплантации с энергией 100 кэВ возросла с 0,7 Е до 1,3 Е. После имплантации с энергией 150 кэВ ширина линии ФМР составляла 0,7 Е;

• наблюдался незначительный сдвиг резонансного поля (при исследовании ФМР на частоте 9.1 ГГц) в имплантированных образцах. В образце с энергией имплантации 100 кэВ он составлял 1,5 Е, а в образце с энергией имплантации 150 кэВ он составил 1,2 Е.

Возможным объяснением более существенного влияния на магнитные характеристики эпитаксиальных пленок ЗИГ процесса имплантации с меньшей энергией может быть то, что при энергиях 100 кэВ происходит структурное изменение некоторого слоя эпитаксиальных пленки, и влияет на ее магнитные свойства, а при энергиях 150 кэВ - это приводит к образования аморфных зон припроверхневих слоев непосредственно в результате ударов отдельных ионов Si^+ [1].

Литература

1. Остафийчук Б.К., Гарпуль А.З., Яремий И. П., Кравец В.И. Деформация приповерхностных слоев ФГП при имплантации ионами Si^+ / / Материалы XII Международной конференции по физике и технологии тонких пленок. - Ивано-Франковск. - 2009. - С.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe/TiO_2, Co/TiO_2, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАДИИ ПРОКАЛИВАНИЯ

Герасимова Т.В., Агафонов А.В., Виноградов А.В., Виноградов В.В.

Институт химии растворов РАН,
153045 г. Иваново, ул. Академическая, д. 1, Россия
t_v_gerasimova@mail.ru

Ключевые слова: низкотемпературный золь-гель метод, псевдобрукит, ильменит

В настоящее время материалы гетерооксидного типа, благодаря набору уникальных свойств, представляют огромный интерес в различных областях науки. Полиметаллические системы имеют широкий спектр практического применения. Они широко используются для создания различных нанокомпозитов, которые могут быть использованы в оптике, электронике, спинтронике и катализе. Для получения таких материалов чаще всего используются твердофазные методы синтеза, которые протекают при высоких температурах. Традиционные методы синтеза материалов по типу псевдобрукита и ильменита на стадии выделения твердых фаз из растворов способствуют формированию аморфной структурой, которая не проявляет фотокаталитической и каталитической активности. Прокаливание при температурах выше 400^oC, способствует росту фотоактивности, но также приводит к значительным изменением сформированной структуры, вследствие выгорания органических фаз, и снижением адсорбционной ёмкости. Существенным недостатком традиционного подхода считается отсутствие возможности нанесения слоистых гетероструктур и разбавленных магнитных полупроводников в виде тонких покрытий на поверхности неустойчивых к нагреванию материалов (полимеры), так как традиционно формирование кристаллических фаз диоксида титана происходит при температурах выше 350^oC.

Преодолением данной проблемы является разработка условий, при которых кристаллические фазы формируются непосредственно в растворе, поэтому многие работы, связанные с получением материалов шпинельного типа, направлены на понижение температуры синтеза данных материалов.

В данной работе представлен новый подход для получения $CoTiO_3$, основанный на гидролизе изопропилата титана в присутствии золя пирохроита кобальта, и кристаллитов псевдобрукита $TiO_2*Fe_2O_3$, основанный на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы, позволяющий получать гидроксилированные кристаллиты материала, рентгенографически идентичные псевдобрукиту, при близкой к комнатной температуре, без использования стадии прокаливания.

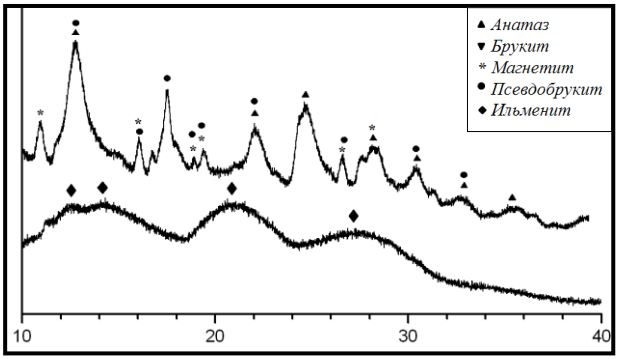


Рис.1. Рентгенофазовый анализ порошков ильменита и псевдобрукита

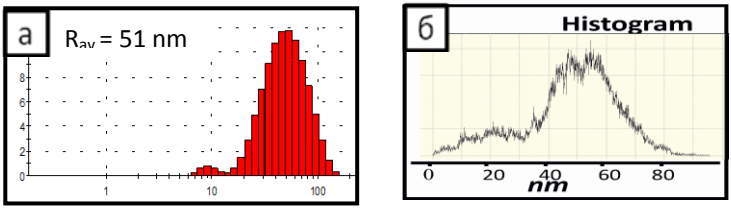


Рис.2. Распределение частиц по размерами в водных суспензиях порошков а) псевдобрукита, б) ильменита

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 11-03-12063, 11-03-00639, 10-03-92658.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАРОДЫШЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ

Герасимчук Н.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С.

Кемеровский государственный университет,
г. Кемерово, ул. Красная, 6
natasha-g@list.ru

Ключевые слова: наночастицы серебра, синтез, восстановитель, зародышевые частицы

Наночастицы в последние два десятилетия привлекают особое внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, связанным со значительной величиной отношения площади их поверхности к объему, и другим размерным эффектам. Так, одно из важнейших свойств серебра – его бактерицидная и антивирусная активность, которая существенно возрастает при использовании наночастиц вследствие резкого увеличения площади поверхности. Наночастицы перспективны для целого ряда аналитических приложений, в том числе для длительного контроля динамики процессов, протекающих в клетках живых организмов. Особый интерес представляют частицы несферической формы (наностержни, плоские частицы и т.п.), поскольку они обладают анизотропией оптических свойств [1].

Синтез несферических наночастиц и различных композитных наноматериалов, как правило, проводят в две стадии: получение маленьких сферических частиц серебра размером менее 10-20 нм (зародышей) и их дальнейший рост в определенных условиях с образованием анизотропных наночастиц. Используемый метод синтеза и условия его осуществления в значительной степени влияют на многие свойства образующихся частиц. Чаще всего для получения зародышей применяют методы, основанные на химическом восстановлении ионов металлов в водных растворах. Морфология образующихся продуктов в большой степени зависит от выбора восстановителя и условий проведения реакции [1].

В настоящей работе проведено исследование влияния типа восстановителя серебра на конечные характеристики получаемых дисперсионных систем. Определены оптимальные условия синтеза наночастиц серебра размерами порядка 10 нм, которые могут быть использованы в качестве зародышей. В качестве контроля формирования частиц использовался метод оптической спектроскопии.

В работе проведен ряд синтезов с целью получения зародышевых наночастиц серебра методом химического восстановления нитрата серебра $AgNO_3$ с использованием следующих восстановителей: формальдегид [2], таннин [3], боргидрид натрия [4] и глюкоза [1]. Оптические спектры поглощения полученных гидрозолей серебра представлены на рис. 1.

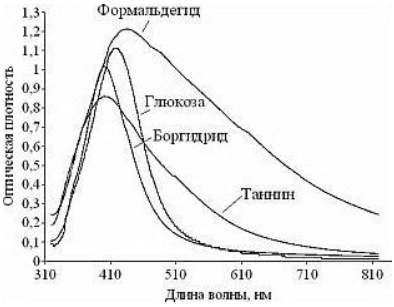


Рис. 1. Оптические спектры поглощения гидрозолей серебра, полученных при использовании разных восстановителей

Из рис. 1 видно, что широкие полосы поглощения золей серебра, полученных при восстановлении формальдегидом и танином, свидетельствуют о неоднородном распределении частиц по размерам. При восстановлении нитрата серебра боргидридом и глюкозой распределение частиц по размерам более однородно. Судя по наличию и положению максимумов в оптических спектрах поглощения при λ_{max} = 400-420 нм, гидрозоли содержат наночастицы серебра сферической формы. Следовательно, глюкоза, как восстановитель, обладает наибольшим числом положительных качеств: способствует образованию однородных по размеру сферических зародышевых наночастиц. Кроме того, глюкоза является экологически безопасным и биологически совместимым веществом.

Далее в работе экспериментально определены оптимальные условия получения устойчивых коллоидных систем, содержащих зародыши наночастиц серебра сферической формы с размерами около 10-20 нм, при использовании в качестве восстановителя глюкозы.

Таким образом, в данной работе рассмотрены и апробированы различные методики получения зародышевых наночастиц серебра методом химического восстановления из растворов. Проведено сравнительное исследование влияния типа восстановителя на конечные характеристики получаемых дисперсионных систем.

Литература

1. Е.А. Вишнякова, С.В. Сайков, С.М. Жарков, М.Н. Лихацкий, Ю.Л. Михлин. J. or Siberian Fed. Un. Chem. 1, №2, 2009, С. 48-55.
2. Steve Lien-Chung Hsu, Rong-Tarng Wu. Materials Letters, №61, 2007, С. 3719-3722.
3. К.А. Сальседо, В.В. Цветков, В.Д. Ягодовский. Журнал физической химии, Т. LXIII, №12, 1989, С. 3295-3299.
4. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Успехи химии, Т. 11, №3, 2008, С. 242-265.

МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СИСТЕМ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

Голованева Н.В., Каграманов Г.Г., Поляков А.М.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

kadri@muctr.ru

Ключевые слова: мембраны, разделение газов, характеристики

Существует относительно небольшое количество промышленно выпускаемых газоразделительных мембран и множество полимерных мембранных материалов, синтезированных в лабораторных условиях. Все эти материалы должны обладать определенным набором свойств и характеристик для разделения конкретных газовых смесей. Неизбежно, что при разнообразии материалов и газовых систем стоит задача выбора не только полимера, но и типа мембраны и конструкции мембранного модуля, оптимальных для определенной задачи разделения.

На сегодняшний день в мембранной технологии разделения газов сложилась тенденция к проектированию промышленных установок на основе мембранных модулей с имеющимися характеристиками, что не всегда является оптимальным для решения той или иной задачи. Иными словами, синтезируется полимер с определенными газоразделительными и физико-механическими свойствами, из которого затем производится мембрана и модуль на ее основе, который применяют для любых задач разделения. При этом целесообразность применения данного модуля к конкретной газовой системе не оценивается.

Целью настоящей работы является методология разработки систем мембранного разделения газов на примере разделения воздуха.

Разработка методологии является сложной комплексной задачей, состоящей из нескольких этапов:

- поиск и выбор из числа промышленных и лабораторных мембранных полимерных материалов наиболее оптимальных для создания промышленных газоразделительных мембран с заданными характеристиками: селективность $\alpha\ O_2/N_2$= 2,0-14,5 при проницаемости по кислороду 5,0-4000,0 Ba (1Barrer = 10^{-10} $см^3$-см/$см^2$-с-смHg);
- выбор типа мембраны (ее геометрии и структурных характеристик): плоская асимметричная или композиционная; полое волокно асимметричное, композиционное или изотропное;
- выбор оптимальных характеристик мембраны: толщина селективного слоя и/или самой мембраны, ее длина; для полых волокон – соотношение внутреннего и внешнего диаметра волокна;

- выбор типа конструкции и характеристик мембранных модулей на основе критериев оптимизации, таких как расход целевого продукта и плотность упаковки мембран в модуле;
- определение оптимальной области применения конкретной конструкции мембранного модуля в зависимости от целевого продукта O_2 или N_2;
- выбор технологических параметров проведения процесса в оптимальной области, таких как соотношения потоков пермеата и исходной смеси θ, и давлений в дренажном P_2 и напорном P_1 пространствах ($Pr = P_2/P_1$), которые будут зависеть от вида и требуемой чистоты целевого продукта.. При минимальных упомянутых соотношениях θ и Pr содержание O_2 в пермеате возрастает; для получения смеси, обогащенной по N_2 до 98,0-99,9%, необходимо поддерживать максимальное соотношение потоков и давлений воздуха и пермеата. Принципиально существует два варианта аппаратурного оформления процесса разделения воздуха с помощью мембран: напорный и вакуумный. Для получения целевого продукта кислорода целесообразно применять вакуумную схему, для азота – напорную.
- проектирование промышленных установок мембранного разделения газов;
- технико-экономическая оценка мембранного разделения воздуха на основе критерия оптимизации – минимума приведенных затрат, т.е. стоимость получения $1м^3$ целевого продукта определенной степени чистоты.

Методология разработки систем мембранного разделения газов позволит из многообразия полимерных материалов подобрать наиболее оптимальный для изготовления мембраны определенного типа, а затем и модуля на ее основе с заданными характеристиками разделения. Так же по результатам этой работы будет возможно подобрать оптимальные технологические параметры проведения процесса для каждой конкретной задачи разделения любой смеси газов с целью получения продукта требуемой чистоты с необходимой производительностью.

СМАЧИВАЕМОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛА, САМОПРОИЗВОЛЬНО ВОЗНИКАЮЩЕГО В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Артемова А.А.

Новомосковский институт ФГБОУ ВПО «Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева»
301650 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8
Elena-Golubina@mail.ru

Ключевые слова: наноматериал, смачивание, редкоземельный элемент, аморфная граница, кристаллическая граница

Области применения функциональных наноматериалов многообразны. Среди основных направлений развития нанотехнологии можно отметить: инженерию, электронику, оптику, катализ, материаловедение, трибологию и медицину. Часто разработки в тех или иных областях нанотехнологии пересекаются. Возможность применения функциональных материалов обусловлена их уникальными свойства, которые определяются, прежде всего, размерными эффектами.

Большинство наноструктурированных материалов можно представить как систему, состоящую из упорядоченных областей (зерен) и находящихся между ними границ (межзерных областей), толщина которых может колебаться от 0,5 до 2 нм. Относительно строения межзерных областей нет единого мнения. Существуют две модели, описывающих координацию атомов: аморфные границы (характеризующиеся разупорядоченным расположением атомов) и кристаллические границы (образованные дефектами).

В настоящем сообщении представлены результаты исследования смачивающей способности наноматериала, извлеченного из межфазного слоя системы водный раствор редкоземельного элемента (РЗЭ) – раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом растворителе.

Объектом исследования являлась гетерогенная система 0,1 М водный раствор соли LnA_3 ($ErCl_3$, $PrCl_3$, $Nd(NO_3)_3$, $Ho(NO_3)_3$) pH = 5.3 / Д2ЭГФК – разбавитель (гептан, толуол, тетрахлорметан).

Извлечение наноматериала из межфазного слоя, проводили следующим образом. Тонкую стеклянную пластинку (24×16×2 мм) узким торцом медленно погружали с постоянной скоростью (~ 1 мм/с) через слой органической фазы и межфазную поверхность в водную фазу на глубину ~ 7 мм. Выдерживали пластинку определенное время (5, 10 или 20 с) в неподвижном состоянии, а затем медленно ее извлекали. Извлеченный материал, адгезированный на поверхности пластинки, отмывали сначала дистиллированной водой от механически захваченного водного раствора соли РЗЭ и затем органическим растворителем от механически захваченного раствора Д2ЭГФК. После

30-ти минутного высушивания на воздухе определяли краевой угол смачивания. Для этого на поверхность материала наносили каплю бидистиллата (одинакового объема) и с помощью катетометра измеряли диаметр (d) и высоту капли (h). Краевой угол смачивания (Θ) рассчитывали по уравнению

$$\cos\Theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

При увеличении времени выдержки стеклянной пластинки в межфазной области гидрофобность наноматериала возрастает. Особенно четко это проявляется при высоких временах, когда в системе образуется высокоэластичный гель. При выдержке пластинки в межфазной области 5 с наноматериал, адгезированный на стеклянной пластинке, характеризуется высокой гидрофильностью.

Различие в краевых углах смачивания самопроизвольно возникающего наноматериала, перенесенного на стеклянную пластинку, в системах с РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп может быть объяснено различием их структуры. Анализ данных рентгенофазового анализа показал, что в случае элементов иттриевой подгруппы наноматериал межфазного образования является неоднородным, наблюдаются участки кристаллической и аморфной структуры; а в случае систем с элементами цериевой подгруппы наблюдаются участки аморфной структуры и только спустя 17 часов от начала опыта проявляются небольшие участки с кристаллической структурой. В случае кристаллической структуры покрытия предотвращается проникновение капли воды к поверхности пластинки и материал межфазного образования приобретает гидрофобные свойства. Полученные экспериментальные данные относятся к системам с гептаном в качестве растворителя. Если вместо гептана в качестве растворителя использовать толуол или тетрахлорметан, то материал межфазного образования во всем исследуемом диапазоне времен обладает гидрофильными свойствами, также с течением времени становится менее гидрофильным. Различие в смачивающей способности наноматериала обусловлено различным содержанием воды в его составе, что подтверждается ИК спектрами образцов материала межфазных образований.

Изменение смачивающей способности наноматериала по нашему мнению обусловлено рядом причин. С одной стороны, растворитель и образующаяся в результате реакции РЗЭ и Д2ЭГФК соль обладают гидрофобными свойствами. С другой стороны, в случае – кристаллической структуры покрытия предотвращается проникновение капли воды к поверхности подложки, так как из-за острых концов кристаллов площадь контакта минимальна, капля воды не может растечься по поверхности подложки и стремится принять форму шара.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

Голубков В.В., Раков Э.Г., Потапова Е.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20
cement@rctu.ru, eg_rakov@rctu.ru

Ключевые слова: углеродные нановолокна, цемент, метакаолин

Углеродные нановолокна (УНВ) обладают исключительной прочностью при растяжении, высокими модулем упругости, электрической и тепловой проводимостью. Поэтому введением УНВ в различные материалы можно добиться значительного улучшения их эксплуатационных свойств. Тем не менее, неравномерное распределение углеродных наноматериалов в матрице материала представляет одно из главных препятствий в получении прочных, токо- и теплопроводящих композитов. Цель настоящей работы – разработка строительных материалов с углеродными нановолокнами.

Проведен анализ литературы по разработке строительных материалов с углеродными нановолокнами. Согласно литературным данным простым способом создания более равномерной дисперсии УНВ в матрице может служить их выращивание непосредственно на частицах строительного материала, выступающего в роли подложки. Основными условиями, предъявляемыми к подложке, являются ее термоустойчивость и высокая удельная поверхность. В настоящей работе в качестве подложек, удовлетворяющих этим требованиям, использовали четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF) и сульфоферритный клинкер. В качестве источника углерода – метан. Пиролиз метана проводили течение 15 мин. Установили, что в интервале температур 500-700 ^oC УНВ не образуются. Попеременное окисление-восстановление C_4AF с последующим пиролизом не привело к образованию УНВ. С целью увеличения частиц катализатора в объеме матриц C_4AF и сульфоферритного клинкера их смешали в спиртовом растворе с $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В результате добавления $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при температуре пиролиза метана 650 ^oC было обнаружено образование углеродного наноматериала как в случае частиц C_4AF, так и в случае частиц сульфоферритного клинкера. Другим более технологичным способом равномерного распределения УНВ в объеме цементной матрицы может являться выращивание их на добавках, вводимых в состав цемента. Эти добавки также должны удовлетворять вышеприведенным условиям. В работе предлагается в роли такой добавки использовать метакаолин, известный в технологии цемента в качестве активной минеральной добавки.

Метакаолин получают обжигом каолиновых глин, в результате которого основной их компонент - инертный каолинит обезвоживается и переходит в активный каолинитовый ангидрид – метакаолинит, аморфизованный в ре-

зультате удаления гидратной воды [1-3]. Химическая активность метакаолинита начинает снижаться при достаточно высоких температурах обжига (900 ─ 1000 ^{0}C) [4, 5], следовательно, при температурах каталитического пиролиза углеродсодержащих газов (до 900 ^{0}C) обожженная глина может выступать в качестве термически устойчивой подложки для выращивания на ней углеродных нановолокон.

Перед использованием глины в качестве подложки для выращивания УНВ необходимо выявить оптимальные параметры получения метакаолиновой добавки и условия ввода ее в цемент. Результаты прочностных испытаний показали, что максимальная прочность цементного камня может быть достигнута введением в состав цемента 3% добавки каолина, обожженного при 800 ^{0}C в течение 0,5 ч.

На обожженном при вышеуказанных условиях каолине вырастили УНВ, которые, как было установлено, повышают водопотребность цементного теста. Таким образом, вводить в состав цемента свыше 1% УНВ без пластификаторов нецелесообразно. Введение в состав цемента 3% метакаолина совместно с 1% УНВ в присутствии 0,2% гиперпластификатора Melflux 1641F, повысило прочность цементного камня при изгибе на 93%.

Литература

1. Матюхина О.Н. Формирование структуры и свойств цементного камня в присутствии кремнезем-глиноземсодержащих добавок [Текст] : автореферат диссертации на соискание ученой степени канд.техн.наук: 05.17.11 / О. Н. Матюхина. - М., 1992. - 16 с.
2. Samet B., Mnif T., Chaabouni M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement // Cement and Concrete Composites. – 2007. – Vol. 29. – P. 741-749.
3. Sabir B.B., Wild S., Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review // Cement and Concrete Composites. – 2001. –V. 23. – P. 441–454.
4. Arikan M., Sobolev K., Ertün T., Yeğinobali A., Turker P. Properties of blended cements with thermally activated kaolin // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23. – P. 62-70.
5. Vu D., Stroeven P., Bui V.B. Strength and durability aspects of calcined kaolin–blended Portland cement mortar and concrete // Cement and Concrete Composites. – 2001. – V. 23. – P. 471–478.

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ Fe-TiH_2-C, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Гончарук Д.А., Баглюк Г.А.

Институт Проблем Материаловедения им.И.Н.Францевича НАНУ, Киев-142, Украина, 03680, ул. Кржижановского, 3
zoneipm@gmail.com, gbag@rambler.ru

Ключевые слова: карбидосталь, СВС, карбид титана

Методами порошковой металлургии синтезированы композиции системы Fe-TiH_2-C, которые могут как удобного в технологическом смысле сырья для производства износостойких, в частности карбидосталей. В работе влияние присутствия водорода (источником которого является гидрид титана при термическом разложении последнего) так и его количества, на процессы фазо- и структурообразования в уплотненной порошковой системе Fe-TiH_2-C.

Брикетированные порошковые смеси состава 20 мас.% Fe-64 мас.% [Ti-TiH_2]-16 мас.% C, где: [Ti-TiH_2] – представляет собой компонент смеси с изменяющимся содержанием компонентов, с соотношением Ti:TiH_2=10:0; 9:1; …; 1:9; 0:10. Пересчет гидрида титана на чистый титан не проводился, из соображений что гидрид титана на 96 % состоит из титана. Такой подход позволяет довольно точно, с заданным шагом, вирировать содержанием водорода в смеси не прибегая к сложной аппаратной части эксперимента. Синтез материалов проводился по технологии СВС-процесса [1], путем высокочастотного индукционного нагрева брикетов помещенных в стальной реактор, в среде тока аргона.

Полученные спеки существенно изменяют свои размеры и форму, превращаясь в металлическую пену. Закономерно, что степень вспенивания восновном зависит от количества водорода в исходном брикете и слабо зависит от сопутствующих газов выделяющихся при протекании ряда экзотермических реакций (рис. 1).

Металлографические исследования шлифов, при помощи программного комплекса АМИС [2], показали, что размер частиц карбидных фаз слабо зависит от количества водорода находящегося в составах исходных смесей, и находится в диапазоне 2,0-2,5 мкм. Структура псевдосплава выявляет аккомодацию зерен карбидных фаз, без исчезновения металлической прослойки между ними.



а б в

Рис. 1. Внешний вид образцов до (а) и после (б) реакционного синтеза, макроструктура спека (в)

ДТА всех составов показал, что изменение количество водорода в составах не влияет на температуру начала реакции горения-синтеза, а лишь температура горения системы (рис. 2).

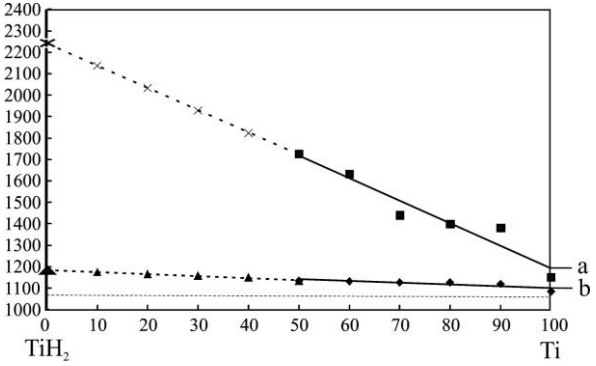


Рис. 2. Зависимость температуры начала реакции горения (b) и достигаемой температуры горения-синтеза (a) системы от относительного содержания гидрида титана в смеси (пунктиром показаны экстраполированные участки кривых)

Путем локального микрорентгеноспектрального анализа уставлено, что содержание углерода в фазе карбида титана близоко к стехиометрическому (0,91-0,95). Содержание кислорода в конечном продукте находится на уровне 0,6%.

Литература

1. А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.- М: Машиностроение–1, 2007.– 471 с.
2. Программа автоматизации микроструктурного анализа материалов. А.И. Хоменко, Е.В. Хоменко Порошковая металлургия 2007 №1/2 С122-127

РЕЗЕРВЫ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ МЕТАЛЛА ОБОРУДОВАНИЯ АЭС

Горбатых В.П., Иванов С.О.

ФГБОУ ВПО НИУ «МЭИ»,
111250, Россия, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14
GorbatykhVP@mpei.ru; IvanovSO@mpei.ru

Ключевые слова: надежность, усталость, повреждение

В настоящее время в ОАО «Концерн «Росэнергоатом» действует определенный перечень Нормативно-Технической документации (НТД) оценки состояния, надежности и безопасности оборудования АЭС с ВВЭР. В этих документах предписывается процедура и методики оценки состояния конструкционных сплавов (КС) оборудования АЭС с ВВЭР практически по одному из доминирующих частных процессов повреждения (ЧПП) - усталости. Остальные, например, коррозию, рекомендуется при необходимости учитывать на основе представительных экспериментальных данных [1]. Строго говоря, отказывает не оборудование, а (КС), из которого изготовлено это оборудование. Причем, как правило, повреждения с формой и размерами, несовместимыми с дальнейшей эксплуатацией, носят остро локальный характер. По этой причине нельзя переносить локальное изменение механических и коррозионных характеристик на весь объем металла КС. Кроме усталости на металл одновременно может действовать несколько процессов повреждения: ползучесть, ионизирующее излучение, статическая нагрузка, наводороживание, вибрация.

Также могут участвовать в повреждении металла, усиливая действие ЧПП, значимые сопутствующие процессы и факторы (характеристики технологической наследственности): гетеро- и гомофазность, гетеро- и гомогенность, содержание примесей и легирующих элементов в металле, наличие теплового потока, упаривание коррозионной среды, кислотные промывки (для удаления отложений и дезактивации оборудования) и т.д.

Общим недостатком рассмотренных расчетных методик в этих документах также является отсутствие рекомендаций по учету экспериментально наблюдаемого факта, что: КОРРОЗИОННАЯ УСТАЛОСТЬ предела выносливости НЕ ИМЕЕТ!

В НТД России и за рубежом нет определения термину «…представительные экспериментальные данные…» [1]. Проведение ресурсных испытаний КС с реальными условиями эксплуатации сопряжено с наработками до отказа в несколько десятков лет. Механическая циклическая прочность металла отождествляется с долговечностью. Отсутствуют рекомендации по учету одновременного негативного действия на КС нескольких ЧПП, включая усталость.

Вышеизложенное можно считать достаточным основанием, чтобы приступить к формированию и реализации программы исследований, содержащей:

1. Требования к алгоритму и программному средству, включая базу данных, и разработке собственно математических моделей и методик расчета изменения локальных механических характеристик КС с учетом характеристик условий эксплуатации, значимых факторов технологической наследственности, одновременного негативного действия нескольких основных и нескольких сопутствующих ЧПП [2].

1.1. Обоснование структуры алгоритма, которая не должна изменяться с изменением числа ЧПП и числа значимых факторов [3, 4].

2. Конструирование оснастки и разработку методики ускоренных ресурсных испытаний КС с обоснованием выбора ускоряющих и контролируемых параметров, критерия предельного состояния КС.

2.1. Методики пересчета результатов ускоренных ресурсных испытаний КС на реальный масштаб времени.

3. Методик и алгоритмов расчетно-экспериментального обоснования технических и технологических мероприятий, направленных на продление наработки до отказа КС.

3.1. Экспертной оценки технической осуществимости этих мероприятий и технико-экономического эффекта по критерию приращения наработки до отказа.

4. Разработать дополнение к РД ЭО 0039-95 и Р50-605-80-93 в виде глоссария для новых терминов [5].

Литература

1. Справочная серия. «Правила и нормы в атомной энергетике». Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. ПНАЭ Г-7-002-86. М. Энергоатомиздат, 1989 г., 525 с.
2. Горбатых В.П., Иванов С.О. Начала коррозиологии/Вестник МЭИ, № 5, 2006 г., с. 11-16.
3. Несущая способность парогенераторов водо-водяных энергетических реакторов / Н. А. Махутов, Ю.Г. Драгунов, К.В. Фролов, и др. М. Наука, 2003 г., гл.2, гл. 6.
4. Горбатых В.П., Иванов С.О., Банник А.Ю., Никитенко М.П., Четвериков А.Е. Об учете частных процессов повреждения в методике оценки ресурса корпуса реактора по критерию нейтронной хрупкости, «Новое в Рссийской электроэнергетике» №5, 2009 г., с.18 –31.
5. Горбатых В.П., Иванов С.О., Термины и определения, Учебное пособие по дисциплине «Физико-химические процессы на АЭС». М., Изд. Дом МЭИ, 2006 г. 40 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Волоскова Е.В., Байкина Л.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.
f1123723@yandex.ru, sanych@solid.nsc.ru, LenaVoloskova@yandex.ru, liliya_baikina@mail.ru

Ключевые слова: модификация, наночастицы, композиты, полиуретан

Полиуретановые эластомеры являются весьма универсальным материалом, благодаря своим исключительным прочностным свойствам они применяются везде, где от материала требуется стойкость к истиранию, повышенная прочность и эластичность, высокое сопротивление к раздиру, сочетание пластичности с твердостью. Применение полиуретанов горячего расплава ограничено вследствие более низкой механической прочности относительно полиуретанов холодного отверждения. Поэтому повышение данного показателя полиуретанов является весьма актуальной задачей, которая осуществляется за счет его модификации.

В настоящей работе предложен физический способ модификации полиуретанов горячего расплава, путем введения нанодисперсных керамических частиц корунда в состав полимера на стадии его синтеза. Применение данного вида наполнителя актуально тем, что он является химически инертным (нетоксичными), экологически безопасными. Кроме того, данный компонент – это доступный, дешевый материал, применение которого дает возможность варьирования свойств полиуретановых композитов в широких пределах, а так же получение композитов с комплексом заданных свойств.

Введение керамического наполнителя в количестве 0,001 % приводит к улучшению прочностных характеристик модифицированного литьевого полиуретана: происходит увеличение плотности, удлинения при разрыве более 8 %, предел прочности данного образца на испытательной машине РТ-250М-2 определить не удалось в связи с нехваткой рабочего хода оборудования. Полученный результат связан с тем, что происходит гомогенное распределение керамического наполнителя в объеме образца, выступающих в качестве центров (зародышей) полимеризации полимера. Такое распределение ведет к увеличению однородности структуры, соответственно, и усилению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера.

При добавлении отвердителя в форполимер происходит их химическое взаимодействие, и образование так называемых сшивок между молекулами полимера. Однако вследствие того, что используемые реагенты плохо смачиваются друг с другом возможно образования их глобул. Таким образом,

удельная поверхность взаимодействия реагентов уменьшается и максимальной степени протекания реакции невозможно достигнуть, т.е. невозможно достигнуть максимального процента сшивки. В результате полученная система (полиуретан) обладает неоднородной структурой, вследствие присутствия непрореагировавшего мономера.

Но при введении наполнителя происходит обволакивание полимером наночастиц, что уменьшает межмолекулярное взаимодействие макромолекул полимера друг с другом. Поэтому та энергия, которая шла на образование межмолекулярных связей компенсируется изменением внутренней энергии макромолекулы, а именно, изменением конформации. Изменение конформации идет с уменьшением энергии и заключается в образовании π-комплекса между π-системой молекулы бензола, неподеленной парой атома азота и π-связью в группе C=O при которой плоскости p-орбиталей совпадают. Это приводит к увеличению интенсивностей пиков КР соответствующих связей (рис. 1).

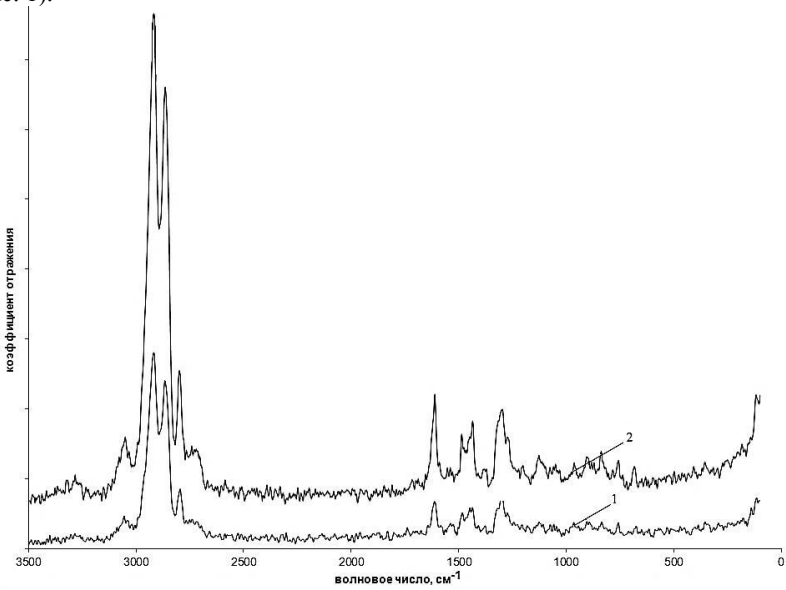


Рис. 1. Кривые КР анализа: 1 – немодифицированного и 2 – модифицированного 0,001% нанодисперсным корундом образцов литьевых полиуретанов

Поэтому, увеличение интенсивности пиков КР при введении определенного количества наполнителя доказывает уменьшение межмолекулярных связей между молекулами форполимера, что приводит к более полной реакции со сшивателем.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-O ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Гребенников И.С., Лукашова Н.В., Мурадова А.Г., Ягодкин Ю.Д., Юртов Е.В.

НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4;
РХТУ им. Д.И. Менделеева, 123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20
da_prorabinho@mail.ru, nvl711@mail.ru, aytanmuradova@gmail.com, yag52@mail.ru, nanomaterial@mail.ru

Ключевые слова: оксиды железа, нанопорошки, кристаллическая структура, магнитные свойства

В настоящее время магнитные наночастицы находят широкое применение во многих отраслях науки и техники. В частности, в медицине наиболее востребованными являются наночастицы оксидов железа: магнетита (Fe_3O_4) и маггемита (γ-Fe_2O_3). Это объясняется, прежде всего, их малой токсичности для организма человека и высокой технологичности процессов получения.

В медицине такие магнитные наночастицы могут быть использованы в качестве транспортеров лекарственных средств, маркеров выделения биологически активных и лекарственных соединений, контрастных материалов для магниторезонансной томографии, биосенсоров. Применения магнитных наночастиц оксидов железа в аэрокосмической промышленности, военной технике, строительстве, робототехнике могут включать радиопоглощающие покрытия, демпфирирующие структуры и уплотнители, где эти наночастицы используются в составе магнитной жидкости.

Учитывая вышесказанное, а также всё возрастающую потребность различных отраслей промышленности и, в особенности, медицины и фармацевтики, в нанопорошках с заданным сочетанием морфологических характеристик и магнитных свойств, актуальной становится проблема разработки соответствующих высокопроизводительных способов их получения и аттестации.

Целью данной работы являлось изучение структуры и магнитных свойств наночастиц оксидов железа различной дисперсности, полученных химическим и сонохимическим способами.

Методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии изучены нанопорошки оксидов железа различной дисресности, полученные химическим и сонохимическим способами.

Показано, что нанопорошки, полученные химическим способом, содержали частицы со средним размером около 10 нм, а их основным фазовым компонентов являлся маггемит γ-Fe_2O_3. Измерение магнитных свойств порошков показало, что для них характерно суперпарамагнитное поведение.

В отличие от этого порошок, полученный сонохимическим способом, состоял из более крупных частиц со средним размером около 25 нм, а его основным фазовым компонентом являлся магнетит Fe_3O_4. Этот порошок явно демонстрировал магнитотвердые свойства.

Указанные выше различия в характеристиках исследованных нанопорошков, можно считать, обусловлены размерным эффектом.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КАРБИДА ТИТАНА

Григорьев М.В., Болтышева Д.С., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4
grv@ispms.tsc.ru

Ключевые слова: механическая активация, наноструктура, карбид титана

При получении наноматериалов на основе высокомодульных систем, исходные порошки подвергают механической обработке, которая обеспечивает разрушение агрегатов и дополнительную активацию порошков. Вместе с тем, и механика, и физика процессов, происходящих при этом, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований. Большая часть этих исследований посвящена оптимизации процесса измельчения – процесса, главным в котором является получение максимальной поверхности твердого вещества при минимальных затратах энергии. Однако в результате воздействия различных факторов в процессе размола в порошках на основе высокомодульных систем может происходить ряд механически стимулированных структурных изменений. Это означает, что можно получить порошки одинаковые по зернистости, но разные по совершенству кристаллической структуры, что может серьезно сказаться на свойствах конечного продукта.

Цель работы - исследовать параметры тонкой кристаллической структуры, морфологию поверхности и удельную поверхность частиц карбида титана, и установить влияние низкоэнергетической механической обработки на эти параметры.

В качестве материала для исследований использовался порошок карбида титана TiC, полученный методом карбидизации титана. Порошок подвергался механической обработке в течение 5 - 100 часов в барабанной мельнице с корундовыми мелющими телами и рабочей емкостью. Скорость вращения барабана составляла 70 об/мин.

Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры производился методами рентгеноструктурного анализа.

Удельную поверхность порошка измеряли методом БЭТ на приборе серии "Sorbi".

Морфологию частиц порошка исследовали на растровом электронном микроскопе SEM Philips-515.

На рентгенограмме исследуемого порошка до механической обработки все дифракционные максимумы принадлежали карбиду титана, но имели расщепление на две составляющие. Первые рефлексы из каждой пары имели большую интенсивность и меньшую ширину, а вторые, были менее интенсив-

ные, но с большим уширением. Параметр кристаллической решетки TiC, определённый по первым дифракционным рефлексам из каждой пары составил a = 4.318 Å по вторым, a = 4.304 Å. Что соответсвует TiC с атомным отношением углерода к титану 0,68 ($TiC_{0.68}$) и 0,53 ($TiC_{0.53}$).

Механическая обработка порошка TiC в корундовой барабанной мельнице не сопровождалась изменениями в его фазовом составе, неизменным сохранялось и атомное отношение углерода к титану в обеих фазах. Однако с увеличением продолжительности обработки имело место уширение рентгеновских линий. Расчет параметров тонкой кристаллической структуры по уширению рентгеновских линий показал, что низкоэнергетическая механическая обработка порошка TiC приводит к уменьшению размеров ОКР с 55 до 45 нм для фазы $TiC_{0.68}$, и с 44 до 30 для фазы $TiC_{0.53}$, а уровень остаточных микронапряжений кристаллической решетки $TiC_{0.68}$ увеличивается с $4\cdot10^{-3}$ до $7\cdot10^{-3}$, а у $TiC_{0.53}$ с $3{,}5\cdot10^{-3}$ до $12\cdot10^{-3}$.

Таким образом, частицы карбида титана в процессе механической обработки в шаровой мельнице постепенно накапливают упругую энергию, при достижении определенного уровня которой происходит разрушение частиц, что в нашем случае позволяет получить порошок карбида титана с запасенной избыточной энергией на поверхности разрушенных частиц. Это подтверждают исследования удельной поверхности и морфологии частиц порошка карбида титана. Показано, что удельная поверхность частиц TiC в исходном состоянии имеет удельную поверхность 0,6 $м^2/г$, а после 100 часов механической обработки достигает значений 3,4 $м^2/г$.

Установлено, что порошок состоит из плотных частиц осколочной формы. Установлено бимодальное распределение частиц TiC при этом, первый пик сформирован частицами размером менее 4 мкм, второй – от 4 до 25мкм. Бимодальное распределение частиц TiC по размерам сохраняется и после 100 часов механической обработки, однако количество крупных не размолотых частиц заметно уменьшается. Повторной агрегации не наблюдается.

Таким образом, низкоэнергетическая механическая обработка порошка TiC приводит к дроблению частиц, после 100 ч. механической обработки преобладают частицы, средний размер которых не превышает 4 мкм. Разрушение частиц TiC происходящее с сохранением высокого уровня остаточных микроискажений кристаллической решетки, приводит к значительному увеличению удельной поверхности порошка TiC с 0,6 $м^2/г$ до 3,4 $м^2/г$.

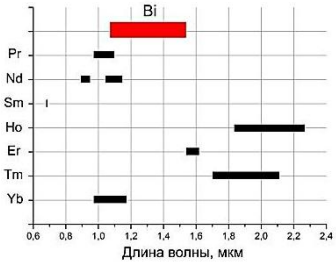
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ СТЁКЛА, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В ИК-ОБЛАСТИ

Гришко А.Ю., Трусов Л.А., Усович О.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, г.Москва, Ленинские горы 1
g-alex@inbox.ru

Ключевые слова: оптические среды, висмут, люминесценция

Большое число практических приложений делает оправданными исследования в области лазерной оптики. Практический интерес представляет освоение широкого диапазона длин волн: от УФ до ИК, что затруднено отсутствием подходящих активных сред. Так, до обнаружения ИК люминесценции в висмутсодержащих стёклах, не представлялось возможным получение эффективных генераторов оптического излучения с длиной волны 1200-1400 нм. Интерес к данному диапазону обусловлен, в числе прочего, оптическими свойствами кварцевого стекловолокна – сигнал в этой области может передаваться с минимальными потерями и практически нулевой дисперсией.



Ранее была известна люминесценция висмута в кристаллах в видимой области спектра с длиной волны 500-700 нм и временем жизни ~ 4 мкс [1]. ИК – люминесценция была обнаружена в стёклах, а её время жизни составило 100-700 мкс [2]. В 2005 году были получены первые лазеры на основе висмута, генерирующие в спектральном диапазоне 1300-1550 нм, которые показали необходимость фундаментальных исследований природы люминесценции висмута, специфический характер которой не может быть описан в рамках существующих моделей активных центров. Понимание природы этих центров сделало бы возможным оптимизацию активных сред, используемых в генераторах и усилителях.

Целью данной работы является изучение влияния элементного состава и условий синтеза на формирование активных висмутовых центров в системе Bi_2O_3-B_2O_3.

Выбор боратной системы обусловлен тем, что боратные стёкла характеризуются относительно невысокой температурой плавления, прозрачны в широком диапазоне длин волн. В работе получены образцы с различным содержанием висмута ($x$$Bi_2O_3$-(100-x)$B_2O_3$, $5 < x < 30$) методом закалки расплава между вращающимися стальными валками и медными пластинками. Было показано, что температура синтеза (1000-1500°C) оказывает существенное влияние на оптические свойства образцов. При температуре более 1100°C

появляется необычная для известных валентных состояний висмута полоса поглощения 500 нм, а так же широкая полоса испускания 1100-1550 нм (длина волны возбуждения 532 нм). Отмечено, что повышение температуры синтеза до 1300°С приводит к усилению этих полос. При более высоких температурах скорости закалки оказывается недостаточно для образования однородного стекла, что приводит к образованию наночастиц металлического висмута и потемнению образцов. Вследствие этого, оптические характеристики ухудшаются.

Анализ зависимости характера люминесценции от содержания оксида висмута в образце показал, что в диапазоне концентраций 10 – 15 мольных процентов и температуре синтеза не выше 1200°С интенсивность люминесценции увеличивается с повышением концентрации Bi_2O_3. При больших температурах и(или) концентрациях ход интенсивности люминесценции перестаёт быть симбатным ходу изменения параметров синтеза.

Была поставлена серия опытов по выявлению влияния скорости закалки на формирование активных центров. Образцы одинаковых составов закаливались как на валках, так и между пластинок. Анализ полученных данных приводится в работе.

Анализ литературы и экспериментальных данных позволяют утверждать, что ИК – люминесценция характерна для висмута в промежуточной степени окисления, который может быть представлен как ионами, так и кластерными соединениями.

Литература

1. Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials // Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2241–2245.
2. Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M., Bi-doped SiO_2 as a new laser material for an intense laser // Fusion Eng. And Design, 1999, 44, 437.

ФОРМИРОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ СТАЛИ 20Х23Н18, ПОДВЕРГНУТОЙ ЭЛЕКТРОННО- ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Громов В.Е., Сизов В.В., Гришунин В.А., Бессонов Д.А., Воробьев С.В.

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42
gromov@physics.sibsiu.ru

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка, многоцикловая усталость, структурно-фазовые состояния

Повышение усталостного ресурса нержавеющих сталей связывают с применением концентрированных потоков энергии, модифицирующих поверхность материалов. Одним из перспективных методов, обладающих большими возможностями контроля подводимой энергии и перевода материала в неравновесное состояние, является электронно-пучковая обработка, обеспечивающая высокие (до 10^8 град/с) скорости нагрева и охлаждения поверхностного слоя и формирование предельных градиентов температуры (до 10^8 град/м). В результате в поверхностном слое создаются условия формирования субмикро и нанокристаллических структурно-фазовых состояний.

Целью работы являлся анализ структуры, фазового состава, и дефектной субструктуры стали аустенитного класса 20Х13Н18, подвергнутой многоцикловой усталости до разрушения, и выявление механизма повышения ее усталостного ресурса после обработки высокоинтенсивным электронным пучком.

В исходном поликристаллическом состоянии исследуемой стали в объеме зерен размером 41,4 мкм выявляется дислокационная субструктура в виде сеток со скалярной плотностью $\sim 4 \cdot 10^{10}$ $см^{-2}$. Другим элементом зеренной структуры являются микродвойники одной системы двойникования, значительно реже – двух. Вдоль границ зерен в виде протяженных прослоек выявлены частицы второй фазы - карбида $(Cr, Fe)_{23}C_6$ размером 40-100 нм

Электронно-пучковая обработка стали с плотностью энергии 20 $Дж/см^2$ приводит к увеличению ее усталостного ресурса в 2,1 раза Анализ поверхности после электронно-пучковой обработки выявил формирование неоднородной зеренной структуры со средним размером зерен 25,4 мкм. Исследования поверхности облучения и поверхности разрушения, показали, что одной из вероятных причин разрушения образцов стали явилось формирование на поверхности облучения микрократеров.

В объеме зерен поверхностного слоя наблюдается дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций и дислокаций, формирующих сетки; весьма редко наблюдается ячеистая дислокационная

субструктура. Вторым структурным составляющим зерен являются микродвойники, формирующие пачки параллельных друг другу пластин.

Усталостное нагружение образцов, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке, сопровождается формированием выделений второй фазы размером 20-40 нм. В слое, распложенном на глубине ~10 мкм, основным типом внутризеренной субструктуры являются микродвойники. В зерна, свободных от микродвойников, формируется полосовая субструктура.

Характерной особенностью слоя, расположенного на глубине ~10 мкм, является наличие большого количества изгибных экстинкционных контуров, что указывает на высокую плотность концентраторов напряжений в материале. Источниками кривизны-кручения кристаллической решетки стали являются, как и в структуре поверхностного слоя, границы раздела зерен, микродвойников и частиц карбидной фазы.

Установлено, что увеличение усталостного ресурса стали после электронно-пучковой обработки с плотностью энергии 20 Дж/см^2 в 2,1 раза происходит за счет: подавления, процессов, способствующих формированию областей с критической структурой, являющихся потенциальным местом образования микротрещин; уменьшения плотности изгибных контуров; среднего размера зерен; отсутствия γ - ε мартенситного превращения. Выявлено формирование на поверхности облучения микрократеров, являющихся концентраторами напряжений и приводящих к формированию микротрещин.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт №02.740.11.0538).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $TlPr(MoO_4)_2$

Гроссман В.Г.[1], Базаров Б.Г.[1], Атучин В.В.[2]

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Россия
grossmanv@mail.ru
[2]Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
atuchin@isp.nsc.ru

Ключевые слова: синтез, микрокристалл, двойной молибдат

Двойные молибдаты представляют значительный интерес благодаря разнообразию образующихся кристаллических структур, каталитическим и ионообменным свойствам. Из-за сравнительно малого значения эффективного радиуса иона Mo^{6+} в кислородном окружении октаэдры MoO_6 обычно сильно искажены, что стимулирует образование низкосимметричных кристаллических структур. Многие молибдаты характеризуются ацентричной структурой и обладают высокими пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами [1]. Молибдаты, в состав которых входят редкоземельные металлы Ln^{3+}, успешно применяются в качестве лазерных сред благодаря наличию кристаллографических позиций, допускающих эффективное вхождение Ln^{3+} [2]. Настоящее исследование посвящено разработке метода твердофазного синтеза двойного молибдата $TlPr(MoO_4)_2$ и изучению его морфологических и структурных свойств. Образование данного соединения в квазибинарной системе Tl_2MoO_4-$Pr_2(MoO_4)_3$ было ранее обнаружено экспериментально [3,4]. Нами впервые выращены монокристаллы двойного молибдата $TlPr(MoO_4)_2$ и по дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр X8 Apex, MoK_α–излучение, 384 F(hkl), R=0.0149) уточнена его кристаллическая структура. Размеры тетрагональной элементарной ячейки: $a = b =$ 6.3170(1) Å, c = 9.5529(2) Å, V = 381.204(12) Å ^{3}, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 5.876 г/см^3, пр. гр. P4/nnc. Структура каркасная, составлена из тетрагональных антипризм PrO_8 и TlO_8, соединенных между собой боковыми ребрами. Последние объединяются в каркас посредством общих кислородных вершин с MoO_4-тетраэдрами. Полные кристаллоструктурные данные депонированы в банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 421051).

$TlPr(MoO_4)_2$ получали в результате многостадийного отжига с промежуточными перетираниями стехиометрических количеств оксида празеодима, триоксида молибдена и молибдата таллия при 400−600°C в течение 80 ч. Процедуру гомогенизации периодически повторяли через 10–30 ч отжига.

Двойной молибдат $TlPr(MoO_4)_2$ обладает зеленой окраской, характерной для оксидов, в состав которых входят ионы Pr^{3+}. Данное вещество нерастворимо в органических растворителях (этанол, четырех-хлористый углерод),

однако при нагревании растворяется с разложением в минеральных кислотах (HCl, HNO_3).

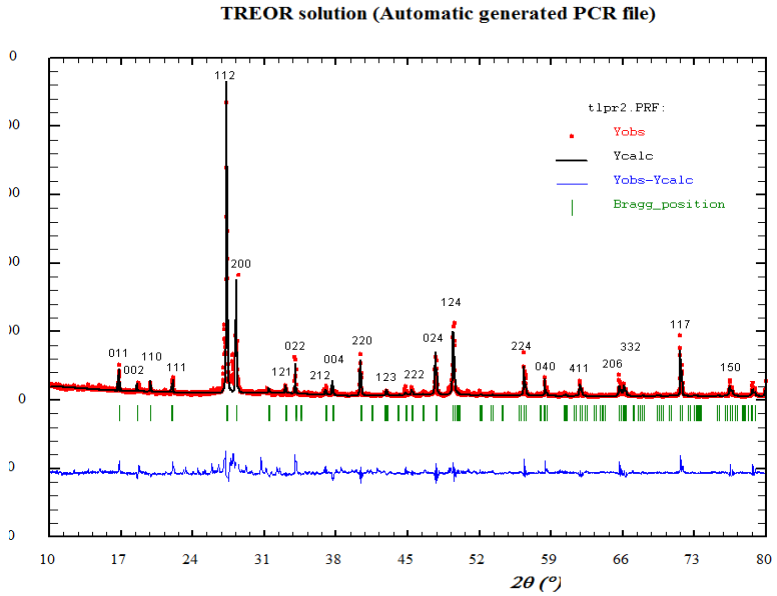


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы для $TlPr(MoO_4)_2$

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28, гранта РФФИ № 11-08-00681а и гранта Президиума РАН по программе №8.

Литература

1. C. V. Ramana, V. V. Atuchin, L. D. Pokrovsky, U. Becker, C. M. Julien. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 25 (4) (2007) 1166.
2. V. V. Atuchin, B. I. Kidyarov and N. L. Tsirkina. *Proc. SPIE*. 6610 (2007) 66100W.
3. *Перепелица А.П., Голуб А.М.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21 Вып. 11. С. 2918.
4. *Перепелица А.П.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69**.** № 8. С. 1252.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ $TlNd(MoO_4)_2$

Гроссман В.Г.[1], Базаров Б.Г.[1], Атучин В.В.[2]

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Россия, grossmanv@mail.ru

[2]Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия, atuchin@isp.nsc.ru

Ключевые слова: синтез, микрокристалл, двойной молибдат

Среди таллий-редкоземельных молибдатов развит полиморфизм. В зависимости от условий получения и природы РЗЭ $TlLn(MoO_4)_2$ кристаллизуются в девяти структурных типах. Так $TlNd(MoO_4)_2$ существует в четырех полиморфных формах: $KY(MoO_4)_2$, γ-$RbPr(MoO_4)_2$, δ-$RbPr(MoO_4)_2$, α-$KEu(MoO_4)_2$. Одной из распространенных структур является структура γ-$RbPr(MoO_4)_2$ [1]. Двойные и тройные молибдаты, в состав которых входят редкоземельные металлы Ln^{3+}, успешно применяются в качестве лазерных сред благодаря наличию кристаллографических позиций, допускающих эффективное вхождение Ln^{3+} [2]. Настоящее исследование посвящено разработке метода твердофазного синтеза двойного молибдата $TlNd(MoO_4)_2$ и изучению его морфологических и структурных свойств. Образование данного соединения в квазибинарной системе Tl_2MoO_4-$Nd_2(MoO_4)_3$ было ранее обнаружено экспериментально [3, 4].

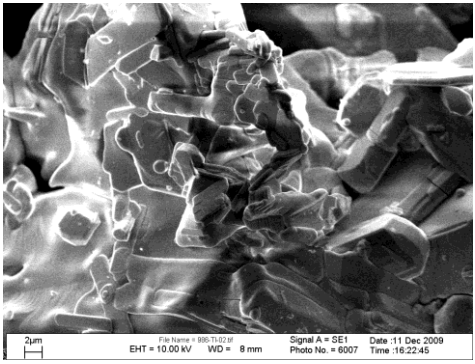


Рис.1. Микроморфология частиц $TlNd(MoO_4)_2$

В качестве исходных материалов применялись коммерческий триоксид молибдена, оксид таллия (особой чистоты) и оксид неодима (>99.9%). В начале твердофазным синтезом были приготовлены молибдаты Tl_2MoO_4 и

$Nd_2(MoO_4)_3$. Молибдат таллия был получен ступенчатой термообработкой стехиометрической смеси Tl_2O_3 и MoO_3 в диапазоне температур T = 400–550°C в течение 50 ч. Молибдат $Nd_2(MoO_4)_3$ был синтезирован из оксида молибдена и оксида неодима в течении 100 ч. Для снижения потерь MoO_3 за счет испарения начиная с T = 400ºC температуры повышались ступенчато до T = 550ºC для Tl_2MoO_4 и 800ºC – $Nd_2(MoO_4)_3$. Смеси из рассчитанных количеств исходных компонентов тщательно перетирали в агатовых ступках в среде этанола. Процедуру гомогенизации периодически повторяли через 10–30 ч отжига.

Синтез $TlNd(MoO_4)_2$ проводился в соответствии со следующей реакцией: $Tl_2MoO_4 + Nd_2(MoO_4)_3 = 2TlNd(MoO_4)_2$. Общее время твердофазного синтеза составило 80 ч. Достижение равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker", с использованием CuK_α-излучения. Установлено образование тетрагонального $TlNd(MoO_4)_2$ со структурой типа высокотемпературного $RbPr(MoO_4)_2$ (пр. гр. *P4/nnc*). Размеры тетрагональной элементарной ячейки: a = 6.3000(2) Å, c = 9.5188(5) Å , V = 377.80(3) Å^3, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 5.876 г/см^3 [5]. Двойной молибдат $TlNd(MoO_4)_2$ обладает выраженной фиолетовой окраской, характерной для оксидов, в состав которых входят ионы Nd^{3+}. Данное вещество нерастворимо в органических растворителях (этанол, четыреххлористый углерод), однако при нагревании растворяется с разложением в минеральных кислотах (HCl, HNO_3).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28, гранта РФФИ № 11-08-00681а и гранта Президиума РАН по программе №8.

Литература

1. *Клевцов П.В., Перепелица А.П., Голуб А.М.* // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 4. С. 771.
2. V. *V. Atuchin, B. I. Kidyarov and N. L. Tsirkina*. *Proc. SPIE*. 6610 (2007) 66100W.
3. *Перепелица А.П., Голуб А.М.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21 Вып. 11. С. 2918.
4. *Перепелица А.П.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 1252.
5. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т.53, № 10. С.1776.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ $TlCsAl_2B_2O_7$

Гроссман В.Г.[1], Базаров Б.Г.[1], Атучин В.В.[2], Базарова Ж.Г.[1]

[1]*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Россия*
grossmanv@mail.ru
[2]*Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия*
atuchin@isp.nsc.ru

Ключевые слова: синтез, бораты

Исследования в области соединений бора продолжаются больше 50 лет. Это связано с их богатой структурной химией и интересными физическими свойствами. Как правило, свойства боратов связывают со структурой их бор-кислородных каркасов, основными «строительными» единицами которых являются анионные группы $(B_3O_6)^{3-}$, $(B_3O_7)^{5-}$ и $(BO_3)^{3-}$. В настоящее время известны соединения $M_2Al_2B_2O_7$ (M = Na, K, Rb), а также соединения с различным сочетанием щелочных металлов $(K_{1-x}Na_x)Al_2B_2O_7$ ($0 \le x < 0.6$) и $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$ ($0 < x < 0.75$) [1,2]. С увеличением ионного радиуса щелочного металла структура $M_2Al_2B_2O_7$ изменяется от тригональной сингонии ($Na_2Al_2B_2O_7$ (P31*c*) и $K_2Al_2B_2O_7$ (P321)) к моноклинной ($Rb_2Al_2B_2O_7$ ($P2_1/c$)) [3-7]. $K_2Al_2B_2O_7$ имеет нецентросимметричную структуру и проявляет хорошие нелинейные оптические свойства, в то время как два других – центросимметричны. В настоящей работе получено соединение $TlCsAl_2B_2O_7$, изоструктурное $Cs_2Al_2B_2O_7$ [8].

Соединение $TlCsAl_2B_2O_7$ синтезировали твердофазной реакцией используя стехиометрическую смесь $CsNO_3$ (ч.д.а.), $TlNO_3$ (ч.д.а.), $Al(NO_3)_3$*$9H_2O$ (ч.) и H_3BO_3 (ос.ч.). Отжиг смеси проводили ступенчато для того, чтобы избежать выброс реактивов из-за энергичного выделения CO_2, NO_2, O_2 и H_2O: 120˚C – 1 ч., 150˚C – 1 ч., 220˚C – 3 ч., 300˚C – 5 ч., 350˚C – 15 ч., перетирание; 400˚C – 7 ч., 450˚C – 40 ч., 500˚C – 40 ч., 800˚C – 48 ч., 850˚C – 48 ч.

Достижение равновесия при синтезе контролировалось рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker", с использованием CuK_α-излучения. Индицирование рентгенограмм проводили по монокристальным данным $Cs_2Al_2B_2O_7$, с помощью программы TOPAS-4. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. пр. гр. $P2_1/c$, a = 7.264(1) Å, b = 6.535(1) Å, c = 9.489(2) Å, β = 116.3(1)˚, V = 403.83 Å^3. Рентгенограмма, $TlCsAl_2B_2O_7$ подтверждающая достижение конечного продукта синтеза, представлена на рис. 1.

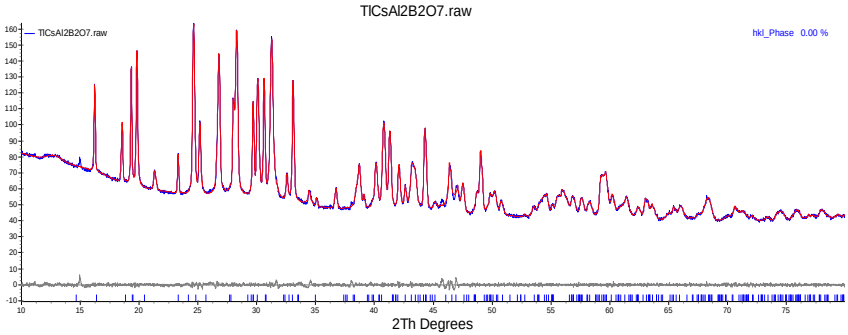


Рис. 1. Дифрактограмма $TlCsAl_2B_2O_7$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00867а и №11-08-00681а), грант Президиума РАН по программе №8 и Междисциплинарный интеграционный проект СО РАН №28.

Литература

1. He M., Chen X., Okudera H., Simon A. // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 2193.
2. Grossman V.G., Bazarov B.G., Atuchin V.V., Molokeev M.S., Bazarova J. G., Gavrilova T.A. // International Conference for “Minerals and Materials – Mongolia – 2011”, September 29-30, 2011 Ulaanbaatar, Mongolia (P06), P. 90.
3. Hu Z.-G., Higashiyama T., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T. // Z. Kristallog. 1999. NCS 214. P. 433.
4. Hu Z.-G., Higashiyama T., Yoshimura M., Knip Yap Y., Mori Y., Sasaki T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. 37. L1093.
5. Ye N., Zeng W., Jiang J., Wu B., Chen C., Feng B., Zhang X. // J. Opt. Soc. 2000. Am. 17 (5). P. 764.
6. He M., Chen X.L., Zhou T., Hu B.Q., Xu Y.P., Xu T. // J. Alloys Compd. 2001. V. 327. P. 210.
7. Kissick J.L., Keszler D.A. // Acta Cryst. 2002. E 58. P. 85–87.
8. Feng K., Yin W., Yao J., Wu Y. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P.3353.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО НАФТАЛИНА УПОРЯДОЧЕННЫМИ СЛОЯМИ ПОЛИМЕРНЫХ СУМИКРОЧАСТИЦ С ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Грушникова Е.Ю., **Кошкин *А*.В., Лебедев-Степанов П.В.**

Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН, 119421, г. Москва, ул. Новаторов, 7а, корп. 1
liza.grushnikova@gmail.com, petrls@mail.ru

Ключевые слова: кинетика сорбции, субмикрочастицы, темплат

В настоящее время одним из прогресивнейших направлений науки является создание материалов на основе наночастиц. Одним из способов использования таких материалов — это создание высокоселективных материалов для выделения и последующего определения биологически активных и токсичных веществ в различных средах, выявление следов токсичных, взрывчатых, биологически активных веществ в окружающей среде. На сегодняшний день отечественный рынок высокоселективных материалов для экспресс-анализа состава воздушных и жидких сред практически не развит, в отличие от западного [1]. В рамках проведенных исследований капельным методом были изготовлены сенсорные слои на основе полимерных наносфер с селективными рецепторными центрами, локализованными в оболочке наночастиц. Были изучены спектральные характеристики слоев наночастиц и их сенсорные свойства. В результате работ получены отклики образцов на ароматические соединения, такие как нафталин (см. рис.1).

Предложена новая физическая модель для описания кинетики поглощения аналита (нафталина) упорядоченными слоями полимерных субмикрочастиц, имеющих пористую поверхность, так что поглощение нафталина осуществляется как полимером оболочки частицы, так и темплатными порами. В модели учтено, что аналит может диффундировать в полимере в пространстве между порами. Предложено модельное решение, позволяющее описать двухстадийный процесс поглощения аналита наноструктурированной поверхностью субмикрочастиц.

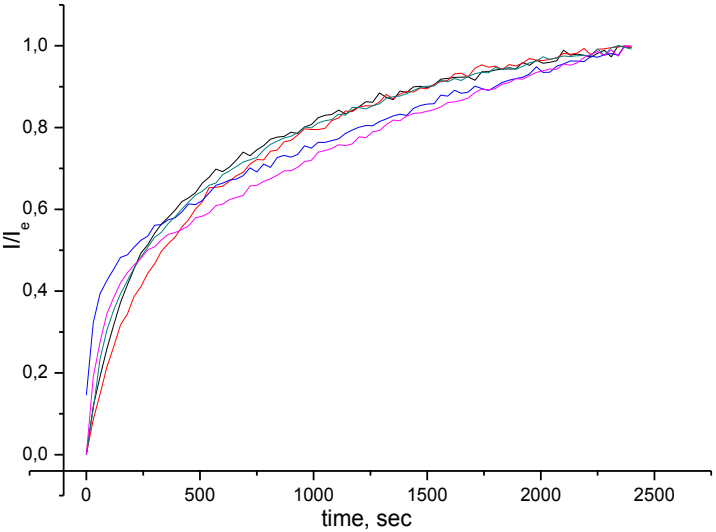


Рис. 1. Кинетика изменения флуоресценции слоев наночастиц 1–5 на длине волны 323 нм, под действием насыщенных паров нафталина в виде нормированных на единицу кривых

Модель была применена для интерпретации результатов эксперимента по кинетике поглощения нафталина упорядоченными слоями полимерных частиц с селективными рецепторными центрами в их оболочке, полученными с использованием нафталина, антрацена или пирена в качестве темплата. Оболочка частицы состоит из полимера диметакрилат этиленгликоля, а ядро - из сополимера метилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля.

Аппроксимация эксперимента с помощью физической модели позволила получить константы скорости поглощения аналита полимером и темплатными порами оболочек частиц. На основе полученных данных проведена оценка эффективной толщины оболочки частиц (порядка 30 нм), коэффициент диффузии аналита в полимере и порядок величины энтальпии растворения нафталина в полимере.

Литература

1. *Vicens J., Harrowfield J., Baklouti L.* Calixarenes in the Nanoworld. Springer Netherlands: Dordrecht. 2006.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ CdS И ZnS, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В МИКРОЭМУЛЬСИИ

Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
gulenavit@yandex.ru, m.yu.kor@gmail.com, nanomaterial@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, микроэмульсия

Флуоресцентные наночастицы (НЧ) на основе полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ обладают уникальными оптическими характеристиками, они поглощают свет в широком диапазоне спектра от УФ- до ближней ИК-области, положение экситонного пика на спектрах поглощения, а также положение максимума испускания флуоресценции зависят от их размера и морфологии, которые в свою очередь зависят от способа их получения. При синтезе в микроэмульсии (МЭ) можно получать НЧ определенного размера, так как капли МЭ служат матрицей, препятствующей их дальнейшему росту. При этом получаются НЧ с достаточно узким распределением по размерам.

В данной работе было исследовано влияние соотношения прекурсоров на оптические свойства НЧ CdS и ZnS, синтезированных в МЭ. Синтез НЧ CdS и ZnS проводился при комнатной температуре в обратной МЭ, состоящей из *н*-гептана, водной фазы и ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ). Сначала были получены МЭ, содержащие 0,1 М раствор $Cd(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$, затем к данным МЭ добавлялось различное количество водного раствора Na_2S. Во всех экспериментах содержание сульфида натрия варьировалось таким образом, чтобы мольное соотношение $S^{2-} : M^{n+}$ изменялось от 0 : 1 до 6 : 1. Значение W_0 (отношение мольной концентрации водной фазы к мольной концентрации ПАВ) при этом менялось от 2 до 9. Оптические характеристики определяли с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian) и флуориметра Hitachi F–7000.

Определено, что оптическая плотность МЭ при поглощении света возрастает до определенного значения при увеличении соотношения прекурсоров, что свидетельствует об увеличении размера синтезируемых НЧ. При более высоких соотношениях прекурсоров оптическая плотность практически не изменяется. Для НЧ CdS и ZnS выход кривых на плато соответствует мольному соотношению $S^{2-} : M^{n+} \approx 2{,}5 : 1{,}0$.

При увеличении мольного соотношения прекурсоров положение экситонного пика на спектрах поглощения МЭ, содержащих НЧ CdS и ZnS, смещается в сторону больших длин волн. При мольном соотношении $S^{2-} : M^{n+} = 1 : 2$ экситонный пик НЧ CdS расположен при 334 нм, НЧ ZnS – при 265 нм. При мольном соотношении $S^{2-} : M^{n+} = 3 : 1$ экситонный пик НЧ CdS расположен при 445 нм, НЧ ZnS – при 304 нм. Такое изменение оптических свойств

наиболее вероятно связано с увеличением размера НЧ при введении в систему избытка сульфид-ионов. При дальнейшем увеличении мольного соотношения прекурсоров спектры поглощения практически не изменяются, так как адсорбционная оболочка капель МЭ препятствует дальнейшему росту НЧ.

На рис. 1 показана зависимость положения экситонного пика от мольного соотношения прекурсоров S^{2-}: M^{n+}. Видно, что положение экситонного пика НЧ смещается в длинноволновую область до соотношения ~ 3 : 1, а затем практически не меняется.

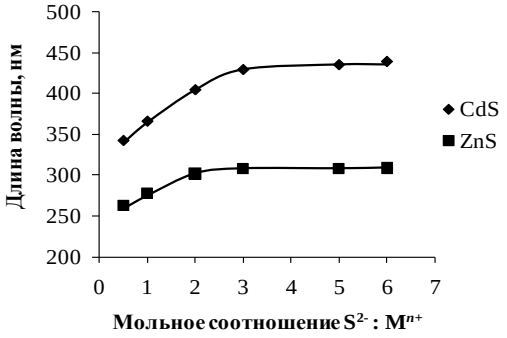


Рис. 1. Зависимости положения экситонного пика на спектрах поглощения МЭ с НЧ от мольного соотношения прекурсоров

При увеличении соотношения прекурсоров интенсивность люминесценции уменьшается, при этом положение максимума излучения сдвигается в длинноволновую область: для НЧ CdS с 485 нм (S^{2-} : M^{n+} = 1 : 1) на 528 нм (S^{2-} : M^{n+} = 1 : 3) и для НЧ ZnS с 380 нм (S^{2-} : M^{n+} = 1 : 1) на 395 нм (S^{2-} : M^{n+} = 1 : 3). Данный эффект также связан с увеличением размеров синтезируемых НЧ при увеличении концентрации сульфид-ионов.

Таким образом, показано, что изменение мольного соотношения прекурсоров влияет на оптические свойства НЧ CdS и ZnS, синтезированных в МЭ. При увеличении избытка сульфид-ионов положения экситонного пика и максимума излучения смещается в длинноволновую область. Сделано предположение, что избыток сульфид-ионов приводит к образованию НЧ большего размера, чем при стехиометрическом соотношении прекурсоров.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Гуров А.А., Порозова С.Е.

Кафедра «Порошковое материаловедение» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский университет», 614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6
keramik@pm.pstu.ac.ru

Диоксид титана представляет интерес в качестве основы при получении различных функциональных материалов как монофазных, так и композиционных. Порошок диоксида титана выпускается в промышленном масштабе и широко используется при производстве резины, красок, химволокна, современных косметических препаратов и т.д. Сдерживающими факторами для развития применения нанодисперсного диоксида титана являются высокие цены и возможная канцерогенность частиц. Цель проведенного исследования – получение нанопорошка диоксида титана по золь-гель методу без применения дорогих и токсичных реагентов.

Порошок диоксида титана получали из водно-этанольного раствора хлорида титана (III) обратным осаждением аммиаком. Для поддержания постоянного значения pH использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор. Перед осаждением в готовый водно-этанольный раствор хлорида титана (III) при нагревании и интенсивном перемешивании вводили 1%-ный раствор водорастворимого полимера, в качестве которого использовали агар-агар. Осаждение проводили медленным добавлением водно-этанольного раствора хлорида титана (III) к рассчитанному количеству аммиачно-ацетатного буферного раствора. После коагуляции образовавшегося геля осадок отфильтровывали, промывали и высушивали.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) высушенного осадка проводили на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* до температуры 800 ^{0}C со скоростью нагревания 5 ^{0}C/мин. Ограничение температуры нагревания связано с наличием фазового перехода анатаз-рутил. На дериватограмме отмечено 4 эндоэффекта при 115, 195, 260 и 310 ^{0}C. Эндоэффекты сопровождались потерей массы высушенного осадка. Потери массы составили 55,4 %. При дальнейшем нагревании изменений не происходило. На основании полученных данных разработан режим прокаливания высушенного осадка в воздушной атмосфере. Выдержки проводили при температурах, соответствующих характеристическим точкам на кривой ДТА. Максимальная температура нагрева 500 ^{0}C, хотя судя по полученным данным, есть возможность её снижения на 100-150 ^{0}C при оптимизации скорости нагрева.

Фазовый состав прокаленного порошка определяли методом комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света *«SENTERRA» (Bruker)* при длине волны излучающего лазера 532 нм и методом рентгеност-

руктурного анализа на дифрактометре *XRD*-6000, *Shimadzu* в *Cu* k_α-излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных *Shimadzu XRD*-6000/7000 *V*5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных *ICDD* (*International Centre for Diffraction Data*) *PDF*–2. Исследовали порошок после проведения ДТА (максимальная температура прокаливания 800 ^{0}C), порошок, прокаленный до температуры 310 ^{0}C, и порошок, прокаленный по разработанному режиму (максимальная температура 500 ^{0}C).

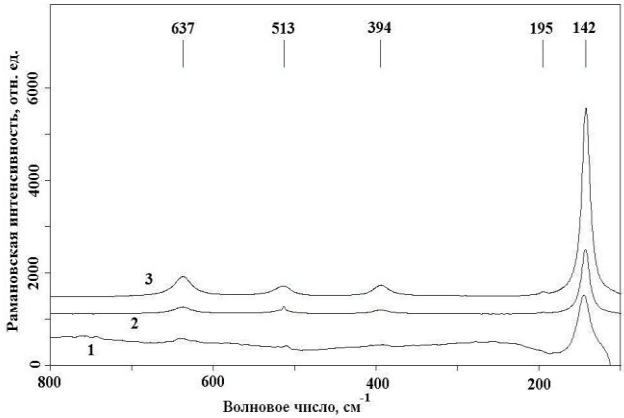


Рис. 1. Рамановские спектры порошков диоксида титана после прокаливания высушенного осадка: 1 – до 310 ^{0}C; 2 – до 500 ^{0}C; 3 – после ДТА (прокаливание до 800 ^{0}C)

По данным рамановской спектроскопии (см. рис. 1) все порошки достаточно хорошо окристаллизованы и представляют собой низкотемпературную и наиболее активную (в том числе и каталитически) модификацию диоксида титана – анатаз. Другие пики на спектрах всех трех порошков не отмечены. Различия есть только в общей интенсивности линий спектров, снимавшихся в одинаковых условиях. На дифрактограммах порошков также зафиксированы только линии анатаза тетрагональной модификации (*PDF Number* 21-1272).

Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота (методом БЭТ) на приборе *Sorbi* 4.1. Для порошка, прокаленного при 310 ^{0}C, удельная поверхность – 131,89 м^2/г (средний размер частиц 12 нм), а для порошка, прокаленного при 500 ^{0}C, удельная поверхность – 69,67 м^2/г (средний размер частиц 22 нм).

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Гусева Е.А., Чжу О.П.

ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», 644050, г. Омск, пр. Мира, 11
chu05@mail.ru

Ключевые слова: наноэмульсии, биологически активные вещества, ультразвук, эмульгаторы, поверхностно-активные вещества

Наноэмульсии - наиболее известные примеры наножидкостей. Наноэмульсии - неравновесные системы, они не могут образовываться самопроизвольно [1-3]. Наноэмульсии образуются при использовании высокоэнергетических методов (механическое диспергирование, диспергирование под действием ультразвука, гомогенизация под давлением) и низкоэнергетических методов (спонтанное эмульгирование, инверсия фаз при изменении температуры или состава). Большая площадь удельной поверхности и поверхностная энергия, делает наноэмульсии высокоэффективной транспортной системой.

Наноэмульсии находят применение в медицине, фармакологии. Применение наноэмульсий позволяет пролонгировать действие, повысить эффективность и снизить побочные эффекты, уменьшив дозу терапевтических препаратов, уменьшить реакцию (боль, воспаление) в месте введения, перевести в раствор нерастворимые лекарственные препараты. Помимо медицины наноэмульсии в настоящее время достаточно активно используют в лечебно-профилактической косметологии и микробиологии.

Обратная наноэмульсия является основой множественных эмульсий типа вода/масло/вода (В1/М/В2). Это строение имитирует аналог живой клетки. Сходство частиц дисперсной фазы множественной эмульсии с живой клеткой является не только структурным, но и функциональным [4]. Таким образом, частички множественных эмульсий типа вода/масло/вода могут рассматриваться как эмульсионная модель живых клеток, что является основанием для отнесения таких продуктов к категории искусственных клеток.

Представленная работа является продолжением исследований, направленных на изучение возможностей получения наноэмульсионных биопрепаратов на основе экстрактов из доступного и недорогого отечественного сырья природного происхождения (донных отложений, смол, отходов нефте- и деревоперерабатывающей промышленности, сельского хозяйства), а также с возможностью использования синтезированных препаратов в медицинских, фармакологических, лечебно-косметических целях и ветеринарии [5].

В качестве базового метода получения в настоящее время отрабатывается методика двухфазного ультразвукового извлечения биологически актив-

ных веществ из природного сырья с последующим ультразвуковым диспергированием частиц полученных экстрактов БАВ.

Одновременно изучается вопрос, связанный с проблемами стабилизации полученных наноэмульсионных биопрепаратов. Эмульгаторы и эмульгирующие смеси являются обязательными компонентами систем эмульсионного типа. Они в значительной степени определяют качество наноэмульсий - их стабильность, консистенцию, однородность структуры. За последние годы роль эмульгаторов еще больше возросла в связи с применением новых биологически активных веществ и специальных добавок, оказывающих значительное влияние на не только на устойчивость наноэмульсий, но и на их биохимические свойства.

Действие эмульгаторов основано на способности поверхностно-активных веществ снижать энергию, необходимую для создания свободной поверхности раздела фаз. В зависимости от природы эмульгаторов они ускоряют образование и стабилизируют тип эмульсии, в дисперсионной среде в которой они лучше растворимы.

Одна из задач, поставленных в проводимых исследований, - это подбор наиболее оптимального эмульгатора для разрабатываемого наноэмульсионного биопрепарата, при этом особое внимание уделяется веществам природного происхождения.

Литература

1. Biofunctionalization of Nanomaterials / Ed. by Kumar, Challa S. S. R. — Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2005. — 386 p.
2. Британский терминологический стандарт BSI PAS 132:2007 / Terminology for the bio-nano interface.
3. Hoffman Allan S. The origins and evolution of «controlled» drug delivery systems // J. Contr. Release. 2008. V. 132. P. 153–163.
4. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. – М.: Издательская группа URSS, 2010. - 208 с. ISBN 978-5-9710-0276-5
5. Шубенкова Е.Г., Азарова О.П. Исследование возможности использования природного сырья для получения нанолипосомальных препаратов. - Сборник трудов первой междунар. науч.-практ. конф. «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине». - Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2010. – Т.4. – С. 204-205.

КИНЕТИКА НЕМОНОТОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Давыдова И.М., Мельник Т.Н., Юрченко В.М.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
Украина, Донецк, 83114, ул. Р.Люксембург, 72
i.m.davydova@mail.ru, melnik@depm.fti.ac.donetsk.ua

Ключевые слова: сегрегация примеси, диффузия, тонкая пленка

Перераспределение примесей в многослойных металлических пленках имеет особенности, отличающие его кинетику от кинетики сегрегации примесей в объемных образцах (т.е. тех, которые можно описывать как полубесконечный примесесодержащий материал с единственной границей раздела) [1-3]. Во-первых, достигнутые в результате сегрегации концентрации примеси на границах между слоями различных материалов, как правило, меньше равновесных концентраций аналогичной примеси в объемном образце в силу ограниченности запаса примеси в материале. Во-вторых, иногда коэффициент диффузии примеси в объемном образце ниже, чем коэффициент диффузии примеси в тонком слое материала. В силу обоих вышеуказанных факторов, время достижения равновесной концентрации примеси в сегрегационном слое на границах раздела между различными материалами в многослойной пленке сокращается до нескольких суток или даже часов. Однако более быстрое протекание сегрегации примеси на границах раздела не является препятствием для реализации, при определенных условиях, немонотонного хода процесса. Более того, сегрегация примеси может привести к изменению первоначального порядка следования слоев различных металлов в многослойной пленке. Эти обстоятельства могут существенным образом сказаться на эксплуатационных характеристиках пленки (например, адгезии пленки на границе пленка-подложка).

В рамках феноменологического подхода нами было проведено теоретическое рассмотрение процесса сегрегации примеси на границы тонкого слоя примесесодержащего материала, находящегося между отличающимися друг от друга слоями иных твердотельных материалов. В такой ситуации энергетические параметры, определяющие как кинетику выхода примеси в сегрегационные слои на границах, так и равновесные концентрации примеси в сегрегационных слоях, на обеих границах разные.

Решение диффузионного уравнения и использованием значений энергий, представленных в [4], позволило получить профиль распределения примеси в пленке. Концентрация примеси в сегрегационных слоях рассчитывалась с использованием известного импедансного соотношения [3].

На рис. 1. представлены результаты моделирования сегрегации примеси (Ag в Cu) на границе $x=0$ медной пленки толщиной d при одновременном перетекании серебра с границы $x=d$ в материал, находящийся справа от нее.

При существенной разнице коэффициентов перераспределения примеси на границах (в 2-3 раза), немонотонность сегрегации на одной из них становиться ярко выраженной. Но поскольку накопление примеси в сегрегационном слое может происходить в условиях борьбы за места между примесями, а также при притягивающем или отталкивающем взаимодействии атомов примеси между собой, в качестве основного фактора, определяющего ход сегрегации, следует рассматривать разницу химических потенциалов рассматриваемых подсистем.

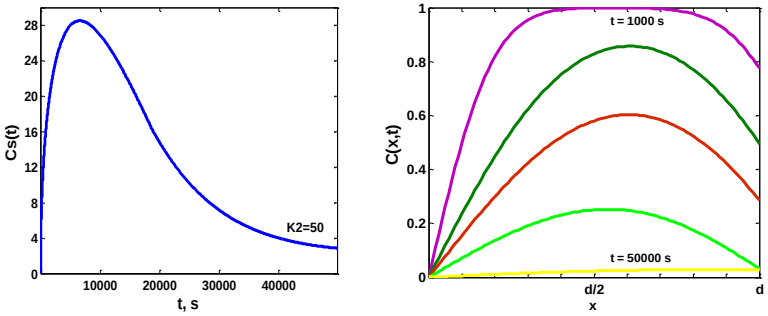


Рис. 1. Сегрегация примеси на границе пленки при десегрегации или испарении примеси на второй границе. ***a*** – концентрация примеси в сегрегационном слое; ***b*** - профили распределения примеси в толщине пленки

Литература

1. Фельдман Э.П., Фурсова Т.Н., Юрченко В.М. // Металлофизика. - 1992. - т.14, N4. - С. 28-34.
2. M.I. Danylenko, M. Watanabe, C. Li, A.V. Krajnikov, D.B. Williams & M.A. Vasiliev, //Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer Cr-Cu-Ni-Au thin films. Thin Solid Films, 444 (2003), 75-84.
3. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition. Surface Science 515 (2002) 36–44
4. Jian-Min Zhang, Bo Wang, Ke-Wei XU // Surface segregation of the metal impurity to the (100) surface of fcc metals. October 2007. – Vol. 69, №4.

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Давыдова С.В., Косихина Е.Д., Гурьянов А.М.

Самарский государственный архитектурно-строительный университет
443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194
gurjanovam@mail.ru

Ключевые слова: цементные композиции, нанодобавки, нанотрубки

Портландцемент можно отнести к наиболее широко применяемым в строительной отрасли функциональным материалам. В настоящее время в чистом виде портландцемент применяется редко и, чаще всего, можно говорить о цементных композициях, получаемых в результате гидратации портландцемента и различного рода модифицирующих добавок. Некоторые из них по своим свойствам могут быть отнесены к нанодобавкам. Назначение применяемых добавок заключается в придании определенных необходимых свойств получаемым цементным композициям.

Гидратация цемента — химическая реакция клинкерных составляющих цемента с водой. В ходе гидратации безводные клинкерные минералы превращаются в соответствующие кристаллогидраты, которые заполняют первоначально занятый цементом и водой объём плотным наслоением гелевых частиц. Первоначально жидкий или пластичный, цементный клей превращается в результате гидратации в цементный камень. Возникновение продуктов гидратации обычно рассматривается как гелеобразование, а продукты гидратации – как гель. Иными словами, в результате твердения цемента образуется сложный гелеобразный каркас из наночастиц.

В качестве нанодобавок, модифицирующих структуру цементных композиций, часто применяют углеродные материалы, в частности углеродные нанотрубки. Высокая дисперсность нанодобавок, являющаяся следствием их нанометровых размеров, приводит к тому, что количество нанотрубок в единице объема сравнимо с количеством основных структурообразующих компонентов цементных композиций, в частности нано- и микрочастиц силикатгидрата кальция (C-S-H), образующихся в результате гидратации цемента. Введение даже небольшого количества нанотрубок (0.005-0,1% от массы цемента) приводит к структурным изменениям цементных композиций.

Распределяясь в объеме цементных композиций, нанодобавки играют роль центров направленной кристаллизации. Применение ультрадисперсных протяженных наноматериалов в виде углеродных нанотрубок, имеющих активную поверхность, приводит к образованию в минеральной матрице композиционного цементного материала субмолекулярных структур, армирующих новообразованиями формирующиеся межфазные слои. Использование углеродных нанотрубок является эффективным способом управления процессами структурообразования в цементных композициях, обеспечивающими регули-

рование морфологии межфазных слоев и достижение повышенных физико-технических свойств цементных композиций.

Анализ микроструктуры цементных композиций проводился в оптическом диапазоне при 400- и 600-кратном увеличении. Рассматривалась *in situ* динамика структурных изменений гидратированных цементных композиций с добавками нанотрубок в зависимости от времени, вплоть до 28 суток.

В качестве углеродных нанотрубок использовался углеродный наноматериал «Таунит», являющийся продукцией компании ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов). «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы углеродного наноматериала микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок.

Основными показателями применения в качестве нанодобавок углеродного наноматериала «Таунит» является увеличение прочности цементных композиций на изгиб (до 30%), на сжатие (до 25%), снижение водопоглощения и увеличение морозостойкости.

Нанотрубки ведут себя в цементном растворе как «зародыши» кристаллов силикат-гидрата кальция. Поскольку они имеют протяженную форму, кристаллы образуются вытянутые. Разрастаясь, кристаллы переплетаются, частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую в единое целое весь цементный камень.

Анализ микроструктуры цементных композиций показал, что важным фактором, влияющим на структурообразование цементного камня, является тщательность перемешивания в стадии затворения цемента водой. Данный фактор сильно влияет на упорядочение процесса армирования цементного камня за счет направленного регулирования процесса кристаллизации.

Для достижения равномерного распределения углеродных наноматериалов в объеме цементного композита применялось ультразвуковое перемешивание углеродного материала при добавлении его в воду затворения, а также использование поверхностно-активных веществ. При этом того же результата можно добиться при уменьшении концентрации добавляемых нанотрубок.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИОКСИДА ТИТАНА НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ КАУЧУК-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ РАСТВОРОВ И ФОТОДЕСТРУКЦИЮ КОМПОЗИТОВ

Данг К.Н., Гусейнов Р.Д., Ваниев М.А., Сидоренко Н.В.

Волгоградский государственный технический университет
400005 г. Волгоград, пр. Ленина, 28
nghia@mail.ru, simuzer87@mail.ru, vaniev@vstu.ru,

Ключевые слова: нанодиоксид титана, метилметакрилат, уретановый каучук, фотополимелизация, фотодеструкция

Анализ специализированной литературы показывает, что ввиду высокой фотоактивности нанодиоксид титана (НДТ) все шире используется в качестве катализатора химических превращений, индуцированных УФ-облучением. В области полимерного материаловедения влияние НДТ наиболее исследовано в приложении к процессам фотодеструкции [1]. Фотополимеризация виниловых мономеров в присутствии НДТ малоизучена. Имеются лишь отрывочные сведения [2], касающиеся гомополимеризации, главным образом, метилметакрилата (ММА). Ранее [3] показана перспективность применения каучук-метакрилатных растворов для получения новых композитов, в том числе синтезируемых in situ в условиях УФ - облучения. Вместе с тем, применительно к таким системам, не исследовано влияние добавок НДТ на закономерности фотополимеризации, а также свойства композитов.

В связи с вышеизложенным, целью работы является изучение влияния анатазной формы НДТ на фотополимеризацию растворов уретанового каучука в ММА и фотодеструкцию получаемых материалов под действием УФ-облучения.

Нанодиоксид титана анатазной формы имел размеры частиц 23,3 нм и удельную поверхность 61,2 $м^2/г$ по БЭТ (производитель ЗАО «Промхимпермь»). Частицы НДТ гомогенизировали в растворах ММА – уретанового каучука (Urepan) приложением ультразвукового поля посредством использования устройства Vibracell Ultrasonic Processor.

Приводятся данные УФ-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (регистрированы соответственно с помощью спектрофотометра СФ-56 и Netzsch DSC 204 F1 Phoenix с УФ- приставкой Omnicure 2000 и системой охлаждения Intracooler) по влиянию добавок НДТ на скорость фотополимеризации в исследуемых объектах. Показано, что в присутствии НДТ, процесс существенно ускоряется и сопровождается увеличением содержания гель-фракции и повышением прочностных свойств получаемых композитов.

Изучено влияние НДТ анатазной формы на фотодеструкцию полимерных матриц полиметилметакрилат – уретановый каучук.

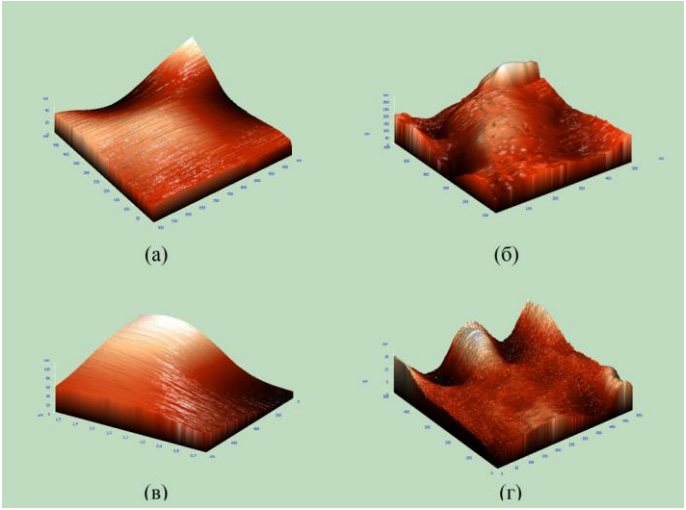


Рис. 1. Морфология поверхности композитов
на основе систем ММА-Urepan (а.,б) и ММА-Urepan-TiO_2 (в,г)
а, в – композиты не подвергались облучению, б, г – композиты облучались источником ДРТ-400 в течение 40 часов с расстояния 30 см

Результаты исследования характера фазовой структуры композитов методом сканирующей зондовой микроскопии и количества сшитой нерастворимой фазы методом гель-золь анализа показали, что деструкция полимерных матриц с участием частиц НДТ под действием света УФ-диапазона протекает значительно интенсивнее.

Литература

1. Данг Конг Нгиа. Нанодиоксид титана в полимерных матрицах и фотопревращения с его участием/ Данг К.Н [и др.]// Известия вузов. Технология легкой промышленности. -2011. – Т.12, № 2. – С. 97-103.
2. Dong C. The photopolymerization and characterization of methyl methacrylate initiated by nanosized titanium dioxide // Journal of macromolecular science. – Part A. – 2004. –С. 547-563.
3. Новаков И. А. Полиэпихлоргидрин – полиметакрилатные композиты / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, В. В Шилина, Л.А. Бондаренко // Известия вузов. Технология легкой промышленности. -2011. – Т.12, № 2. – С. 41-44.

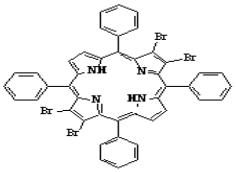
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ β-- БРОМПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В СИСТЕМЕ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО [5,4,0] УНДЕЦ-7-ЕН – АЦЕТОНИТРИЛ ПРИ 298 К: ОБРАЗОВАНИЕ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С $ZnAc_2$

Дао Тхе Нам[1] , Иванова[2] Ю.Б., Пуховская[1] С.Г., Сырбу[1] С.А.

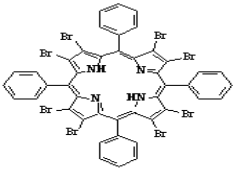
[1] Ивановский Государственный химико-технологический университет
Факультет фундаментальной и прикладной химии,
Россия, 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7
[2]Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
153045, г. Иваново, ул. Академическая,1
jjiv@yandex.ru

Ключевые слова: спектрофотомерическое титрование, коплекообразование, экстра-координация, сольватация

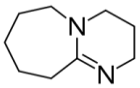
Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные и комплексообразующие свойства 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**$ZnTPPBr_4$**) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**$ZnTPPBr_8$**) в системе 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен (**ДБУ**) – ацетонитрил (**АН**) при 298 К.



H_2TPPBr_4



H_2TPPBr_{84}

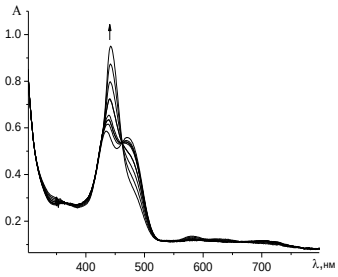


ДБУ

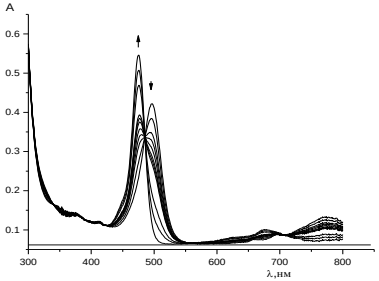
Установлено, что при титровании β-бромпроизводных тетрафенилпорфиринов **ДБУ** происходит последовательное депротонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дважды депротонированных форм. Изучено комплексообразование дважды депротонированных форм β-бромпроизводных тетрафенилпорфиринов с ацетатом цинка $ZnAc_2$. Установлено, что реакция комплексообразования 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с $ZnAc_2$ в присутствии **ДБУ** проходит мгновенно.

Установлено, что в системах **АН – ДБУ**, так же как и в системе АН - пиридин, молекулы ДБУ и пиридина как более сильных оснований входят в состав образующихся лигандированных цинковых комплексов $ZnTPPBr_4$.

Установлено, что в процессе образования $ZnTPPBr_8$ в системе АН - ДБУ подобные эффекты экстракоординации не наблюдались.



Изменение ЭСП дважды депротонированной формы $ТФПBr_4^{2-}$ ($6.84 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в системе АН – ДБУ- ZnAc2 (0 – $6.90 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при 298 К



Изменение ЭСП дважды депротонированной формы $ТФПBr_8^{2-}$ ($2.11 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в системе АН – ДБУ- ZnAc2 (0-$2.48 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при 298 К

Полученные экспериментальные факты можно объяснить тем, что $ZnTPPBr_8$ имеет сильно деформированную структуру порфиринового макроцикла «sad» -типа (квантово-химические расчеты AM1), что приводит к снижению термодинамической устойчивости аксиальных комплексов. Определенную роль, по-видимому, также играют стерические препятствия, обусловленные искаженной структурой порфиринового лиганда. Сравнение концентрационных диапазонов по ацетату цинка, которые требуются для комплексообразования свободного основания и дважды депротонированной формы, показывает, что для образования цинковых комплексов β-бромпроизводных тетрафенилпорфирина по ионному механизму требуется в четыре раза меньшая концентрация ацетата цинка, чем при получении аналогичных комплексов по молекулярному механизму при той же начальной концентрации порфиринового лиганда. Изученные сольватационные эффекты растворителя и титранта несомненно окажут неоценимый вклад в прогнозировании результатов при химическом синтезе.

Работа выполнена при поддержке гранта № 12-03-90004-Бел_а

РОЛЬ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ АЛЬБУМИНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Дедкова А.А., Подгаецкий В.М.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5
my_name9999@mail.ru, podgaetsky@yandex.ru

Ключевые слова: лазерное излучение, углеродные нанотрубки, альбумин, объемные нанокомпозиты

Одной из важных задач наноинженерии является создание объемных биосовместимых материалов, обладающих уникальными характеристиками. Новые возможности в этой области связаны с развитием лазерной технологии получения объемных нанокомпозитов (ОНК) на основе водной дисперсии альбумина (ВСА) и углеродных нанотрубок (УНТ).

Исследования заключалось в сравнении свойств нанокомпозитов на основе ВСА и УНТ, для изготовления которых использовались термические, ультразвуковые методы, облучение светодиодами, лазерное формирование.

Дисперсии ВСА и МУНТ (многослойные УНТ) помещались в термостат на 50-70 часов, температура составляла ~ 50 °С. После отверждения и остывания ОНК на воздухе происходил распад получаемых продуктов на отдельные мелкие фрагменты (рис. 1, а).

Обработка дисперсий ВСА и МУНТ в ультразвуковой бане проходила в течение ~ 10 часов при температуре 40-50°С. Конечный результатом было фрагментирование ОНК (рис. 1, б).

Облучение светодиодами мощностью от 30 до 80 мВт, излучающими в трех различных диапазонах спектра (УФ, видимый и ближний ИК) происходило в течение 53-63 часов. Полученные в результате твердые образцы распадались через короткое время.

В заключительной серии экспериментов проводилось облучение дисперсии ВСА и МУНТ непрерывным диодным лазером с длиной волны 970 нм, мощностью ~ 10 Вт. Результатом воздействия являлся пастообразный или твердый материал (рис. 1, в).

Таким образом, во всех случаях кроме лазерного формирования, происходил распад получаемых продуктов на отдельные мелкие фрагменты в течение десятков минут или нескольких часов после их остывания. Это явление было подобно чешуйчатому распаду высушенной ВСА.



Рис. 1. Внешний вид фрагментов распавшихся композитов после термостатирования (а) и ультразвуковой обработки (б) и нанокомпозита, полученного лазерным методом (в)

Объемные нанокомпозиты, получаемые действием когерентного лазерного излучения, сохраняют устойчивость на воздухе в течение нескольких лет.

Механические характеристики полученных лазерным методом ОНК сопоставимы с распространенными конструкционными материалами (ПММА и алюминия) и значительно выше, чем у неустойчивых ОНК, полученных путем термического высыхания ВСА в различных условиях опыта и после облучения светодиодами.

Возможной причиной устойчивости и механической прочности ОНК, получаемых лазерным формированием, является ориентирование УНТ под действием электрического поля направленного лазерного излучения и организация объемного нанотрубочного каркаса. Характерной особенностью АСМ изображений устойчивых ОНК является их кластерная квазиупорядоченность (рис. 2).

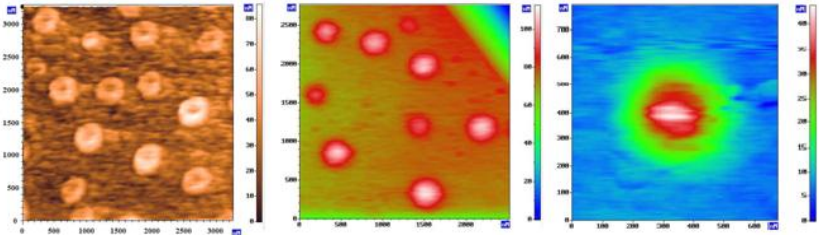


Рис. 2. АСМ-топограммы наноматериалов на основе МУНТ-Ni, справа – масштаб по оси Z

Использование лазерного излучения для получения ОНК характеризуется дистанционнастью воздействия и обеззараживающей способностью мощного лазерного излучения.

Таким образом, среди различных способов получения ОНК на основе ВСА с УНТ выделяется лазерное формирование.

ПАРОУГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЬ-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Демидов Д.В., Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б.

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корпус ИМСЭН-ИФХ,
кафедра технологии изотопов и водородной энергетики
dmitriydemidov@rambler.ru, rozenkev@rctu.ru

Ключевые слова: катализ, пароуглекислотная конверсия метана, никель-циркониевый катализатор, синтез-газ

Разведанные запасы традиционного природного газа составляют около 150 трлн $м^3$, потенциальные запасы оцениваются в пятикратном размере, нетрадиционные ресурсы природного газа огромны. В связи с этим в ближайшем будущем важную роль будут играть природный газ и газохимические процессы. Проблема конверсии углеводородных газов в жидкие химические продукты за последнее десятилетие превратилась в одну из наиболее важных глобальных проблем мировой экономики.

Решение этой проблемы может быть осуществлено прямым одностадийным каталитическим процессом или через стадию получения синтез-газа. Во втором случае в качестве наиболее простого и достаточно эффективного метода получения синтез-газа может быть выбран метод пароуглекислотной конверсии метана.

В докладе представлены основные методы получения синтез-газа различного состава, приведены достоинства и недостатки метода пароуглекислотной конверсии как метода получения синтез-газа варьируемого состава. Для метода пароуглекислотной конверсии метана рассмотрены основные каталитические системы, которые возможно использовать для получения синтез-газа в широком диапазоне соотношений H_2/CO, а также механизмы процесса пароуглекислотной конверсии для этих каталитических систем.

Большое внимание в докладе уделяется процессу коксообразования при протекании пароуглекислотной конверсии метана. Процесс образования углерода на поверхности катализатора является неизбежным в связи с тем, что стадия пиролиза метана является одной из основных стадий процесса. Накопление этих углеродистых отложений (закоксовывание) приводит к снижению активности катализатора, увеличению гидравлического сопротивления системы и может привести к разрушению катализатора. Предотвратить этот процесс возможно путем увеличения в составе сырьевой смеси концентрации водяного пара и/или диоксида углерода. Наиболее эффективным решением этой проблемы видится создание каталитической системы в которой процесс образования углерода и процесс его удаления с активных центров кинетически равнозначны. Осуществить это возможно путем замены классической каталитической подложки на основе оксида алюминия, более эффективной

каталитической подложкой, облегчающей доступ атомов кислорода к атомам углерода на активных центрах. В качестве базового компонента такой подложки может быть использован оксид циркония, обладающий более высокими прочностными качествами и способный принимать участие в процессе передачи атомов кислорода на границе подложка - активный центр.

В качестве наиболее перспективных, выбраны катализаторы $20\%Ni/ZrO_2$ и $20\%Ni/5\%MgO/ZrO_2$.

В ходе работы разработана методика приготовления методом пропитки никелевых катализаторов пароуглекислотной конверсии метана на основе оксида циркония и проведен физико-химический анализ испытуемых образцов методами термопрограммируемого восстановления водородом, термопрограмируемой десорбции диоксида углерода и рентгенофазного анализа. Также в докладе описана методика восстановления катализаторов водородом и методика испытаний катализаторов на экспериментальном стенде.

Образцы катализаторов загрузкой 5 $см^3$ были исследованы на экспериментальном стенде в условиях давления P = 5атм и температуры T = 900 ^OC.

Сырьевой состав, подаваемый на катализатор, был выбран с учетом получения в условиях термодинамического равновесия синтез-газа с соотношением $H_2/CO \sim 2.0$ при минимальном содержании примесей. Расчет системы в термодинамическом равновесии осуществлялся по методу минимизации энергии Гиббса.

В ходе работы выявлено положительное влияние добавки основного характера (MgO) на ход процесса, что объясняется повышением сродства системы к компонентам сырьевой смеси, ответственным за удаление углеродистых отложений.

Основные выводы доклада:

1. Разработана методика приготовления методом пропитки и восстановления в токе водорода катализаторов $20\%Ni/ZrO_2$, $20\%Ni/5\%MgO/ZrO_2$.
2. Приготовлены и исследованы физико-химическими методами никельсодержащие катализаторы пароуглекислотной конверсии метана: $20\%Ni/ZrO_2$, $20\%Ni/5\%MgO/ZrO_2$. (S_{Ni}= 3,3 / 2,4 $м^2/г$; Тв = 800 / 890 ^0C).
3. На экспериментальном стенде проведены испытания катализаторов пароуглекислотной конверсии метана $20\%Ni/ZrO_2$ и $20\%Ni/5\%MgO/ZrO_2$ при температуре T = 900 ^OC и давлении P = 5 атм.
4. Разработанный катализатор $20\%Ni/5\%MgO/ZrO_2$ показывает высокую активность, селективность и стабильность к коксообразованию при высоких объемных скоростях подачи сырья. (объемная скорость W=5200 $ч^{-1}$, производительность $П_{H2/CO}$= 4,4 $м^3/кг{\cdot}ч$).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО Ge МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Демьяненко-Мамонова В.А.

Бердянский государственный педагогический университет, Украина, Запорожская обл., г. Бердянск, ул. Шмидта, 4, 71100
dvika@ukr.net

Ключевые слова: электорохимическое травление, пористый германий, электронная микроскопия

В абсолютном большинстве случаев устройства современной электроники изготавливаются из полупроводниковых материалов. Полупроводниками обычно называют материалы, удельное сопротивление которых больше, чем у проводников (металлов), но меньше, чем у изоляторов (диэлектриков). Полупроводники являются разновидностью диэлектриков, можно сказать, что они являются диэлектриками с уменьшенным удельным сопротивлением, тогда как с металлами у них значительно меньше общего.

Нанокомпозитные среды — это множество связанных друг с другом частиц размером от единиц до сотен нанометров (1 нанометр (нм) = 10^{-9} м). При некоторых режимах химической обработки кристаллических полупроводников в них возникает множество пор, диаметр которых зависит от свойств исходного кристалла, состава травителя, плотности тока травления и иных факторов. Процесс травления идет быстро, легко контролируется и не требует сложного дорогого оборудования. Невытравленный полупроводниковый материал сохраняет свою кристаллическую структуру. Типичные размеры пор и нанокристаллов составляют от единиц нанометров до долей микрометра.

Анодное травление предполагает использование кислот или растворов солей щелочных металлов. Очистка металлической поверхности производится путем электролитического растворения, что требует строгого соблюдения режима травления ибо нарушение графика чревато чрезмерным растворением самого металла.

Катодное травление происходит под действием атомарного водорода, который образуется на катоде. Анодом служит обычно сплав свинца, а в качестве электролита используются растворы кислот.

Германий (лат. Germanium), Ge, химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; порядковый номер 32, атомная масса 72,59; твердое вещество серо-белого цвета с металлическим блеском. Природный Германий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74 и 76. Германий - типичный полупроводник с шириной запрещенной зоны $1{,}104 \cdot 10^{-19}$ дж или 0,69 эв (25°С); удельное электросопротивление Германия высокой чистоты 0,60 ом·м (60 ом·см) при 25°С; подвижность электронов 3900 и подвижность дырок 1900 $см^2$/в·сек (25°С)

Прозрачен для инфракрасных лучей с длиной волны больше 2 мкм. Германий - один из наиболее ценных материалов в современной полупроводниковой технике. Он используется для изготовления диодов, триодов, кристаллических детекторов и силовых выпрямителей. Монокристаллический Германий применяется также в дозиметрических приборах. Важной областью применения Германия является инфракрасная техника, в частности производство детекторов инфракрасного излучения, работающих в области 8-14 мкм. Перспективны для практическое использования многие сплавы, в состав которых входят Германий, стекла на основе GeO_2 и другие соединения Германия.

Германий является полупроводником, электрохимия которого изучена наиболее полно. Представления, развитые на основе исследований электрохимических свойств германия, являются основой электрохимии полупроводников и используются для объяснения электрохимических свойств других полупроводников и полупроводниковых материалов.

При анодной поляризации германия происходит его окисление, растворение, а при высоких плотностях тока – пассивация. Различия в анодном растворении германия *p*-типа с разной концентрацией акцепторной примеси и, следовательно, пазонов (дырок) экспериментально не обнаруживаются. Все исследователи, изучавшие анодное растворение германия *p*-типа, отмечают, что оно существенным образом не отличается от анодного растворения металлов. Это согласуется с теоретическими представлениями, если принять, что анодные реакции на полупроводниковом электроде идут с участием пазонов (дырок). В германии *p*-типа пазоны являются основными носителями, и анодные процессы не должны тормозиться их недостатком. В технологии микроэлектроники, а также в таких новейших технологических направлениях, как микромеханика, наносенсорика и других нанотехнологиях значительную роль играют электроннолучевые методы. В настоящее время минимальные размеры структурных элементов микросхем уменьшились до 0.1 мкм, и стоит задача преодоления рубежа в 25-30 нм.

Развитие современной микроэлектроники характеризуется все большим повышением степени интеграции и функциональной сложности микросхем, дальнейшим ростом числа элементов на одном кристалле, уменьшением характерных размеров элементов. Представляется естественным, что дальнейший прогресс микроэлектроники, а также развитие нанотехнологий в значительной степени определяется состоянием диагностических средств.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Дмитриев С.И., Гринчук П.С., Павлюкевич Н.В.

Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси»
terapool@gmail.com, gps@hmti.ac.by

Ключевые слова: капля углеводородного сырья, испарение, моделирование, технический углерод, проточный реактор

Технический углерод (ТУ) является одним из основных компонентов для производства автомобильных шин, а также ряда резин и пластмасс. От свойств углерода зависят свойства конечного продукта. Поэтому постоянно проводятся исследования по совершенствованию режимов получения технического углерода. Наиболее распространенный промышленный способ – рост частиц ТУ в высокотемпературном проточном реакторе после испарения жидкого углеводородного сырья (УВС). Существует мнение, что испарение капель сырья является лимитирующей стадией для многих промышленных установок. Данная работа посвящена моделированию испарения капель сырья в высокотемпературном проточном реакторе.

В соответствии с геометрией и схемой работы разработанной в Институте экспериментальной установки по получению ТУ, авторами сформулирована математическая модель испарения капель УВС в высокотемпературном газовом потоке:

$$v_{fZ}\frac{d\,d_f}{d\,Z} = -\frac{Sh\cdot D}{d_f}\frac{\rho_{ev}-\rho_v}{\rho_f},\ d_f|_{Z=0} = d_{f0}; \quad (1)$$

$$u\frac{d\,\rho_v}{d\,Z} = \pi d_f n_f Sh D(\rho_{ev}-\rho_v),\ \rho_v|_{Z=0} = \rho_v|_{300K}; \quad (2)$$

$$\frac{d\,v_{fZ}}{d\,Z} = -\frac{3}{4}C(Re_f)\frac{\rho_g(v_{fZ}-u)^2}{\rho_f d_f v_{fZ}},v_{fZ}|_{Z=0} = 1\ м/с; \quad (3)$$

$$c_{pf}\rho_f v_{fZ}\frac{d\,T_f}{d\,Z} = \frac{6}{d_f}\left[\alpha(T-T_f) - (Q_v+Q_1)\frac{Sh\cdot D}{d_f}(\rho_{ev}-\rho_v)\right],\quad T_f|_{Z=0} = 300\ К. \quad (4)$$

Уравнение (1) описывает изменение диаметра капель d_f, (2) – уравнение неразрывности для плотности пара УВС ρ_v, (3) – уравнение движения капли УВС со скоростью v_{fZ}, (4) – уравнение для температуры капли T_f. Распределение температуры дымовых газов в канале считалось

заданным: $T = 1700 - 200\frac{z}{3}$ (экспериментальные данные, K). Здесь $\rho_g = \rho_B + \rho_v$, ρ_B – плотность дымовых газов, $Sh = 2 + 0.6Re_f^{\frac{1}{2}}Sc^{\frac{1}{3}}$, $Sc = \frac{\nu}{D}$, $Re_f = \frac{d_f\sqrt{(v_{fz}-\bar{u})^2}}{\nu_g}$, $C(Re_f) = \frac{24}{Re_f}\left(1 + \frac{1}{6}Re_f^{\frac{2}{3}}\right)$, $\alpha = \frac{\lambda}{d_f}Nu$, $Nu = \frac{\ln(1+B_f)}{B_f}\left(2 + 0{,}6Re_f^{\frac{1}{2}}Pr^{\frac{1}{3}}\right)$, $B_f = \frac{C_{pv}(T-T_f)}{Q_v}$, $Q_1 = 842 \cdot 10^3$ Дж/кг – удельная теплота распада молекулы УВС, $Q_v = 254 \cdot 10^3$ Дж/кг – теплота испарения УВС. Давление насыщенных паров УВС P_{ev} рассчитывалось по известным эмпирическим формулам.

Ниже приведены результаты расчетов изменения d_f, ρ_v, v_{fZ} и T_f по длине канала реактора длиною $L = 3$ м при $d_{f0} = 50$ и 100 мкм ($n_f = 3 \cdot 10^{10}$ и $0.4 \cdot 10^{10}\frac{1}{м^3}$ соответственно) и скорости потока $u = 16$ м/с.

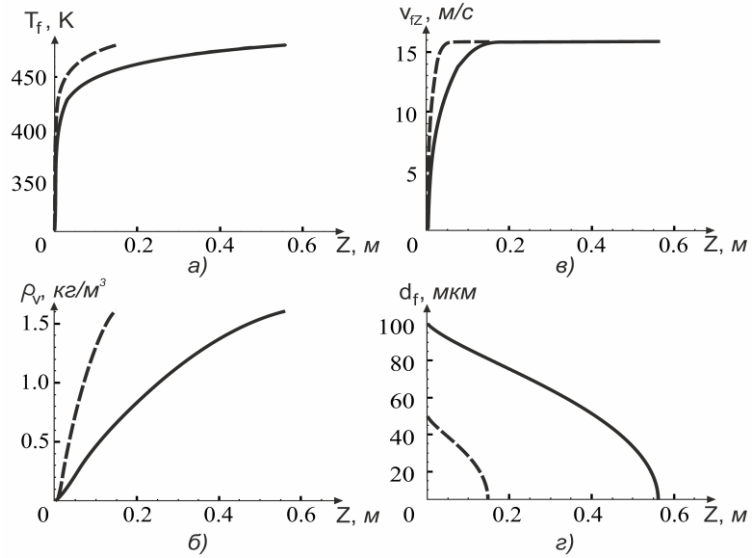


Рис. 1. Результаты расчетов: а) температура капли T_f, б) плотность паров ρ_v, в) скорость v_{fz}, г) диаметр капли d_f. Курсивом показан результат для диаметра $d_{f0} = 50$ мкм, сплошной линией – $d_{f0} = 100$ мкм

Из результатов расчетов видно, что полное испарение капель происходит на расстоянии $Z \approx 0.15$ м (для $d_{f0} = 50$ мкм) и $Z \approx 0.6$ м (для $d_{f0} = 100$ мкм) и не является лимитирующим процессом при образовании частиц ТУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Дмитриев С.И., **Гринчук П.С.**

Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси»
terapool@gmail.com, gps@hmti.ac.by

Ключевые слова: технический углерод, проточный реактор

Технический углерод (ТУ) является одним из основных компонентов для производства автомобильных шин, а также ряда резин и пластмасс. От свойств углерода зависят свойства конечного продукта. Для исследования новых режимов получения ТУ в Институте была создана современная экспериментальная установка производительностью до 10 кг/ч по ТУ. Общий вид установки показан на рис. 1. Ее принцип работы заключается в распылении жидкого углеводородного сырья в газовый поток с температурой 1300-1500 °С. После испарения капель сырья оно пиролитически разлагается, образуя при этом пересыщенную углеродом газовую смесь. Рост мелкодисперсного углерода происходит посредством дальнейшей нуклеации углерода из газовой фазы.

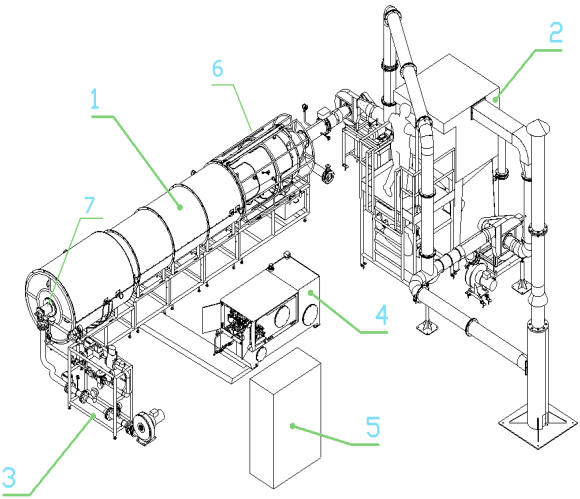


Рис. 1. Схема эксперимен-тальной установки по получению ТУ. Обозначения: 1 – реактор, 2 –фильтр для улавливания ТУ, 3 – газораспреде-лительная система, 4 – система подачи углеводородного сырья и воды на охлаждение, 5 –система управления. 6 – скруббер, 7 – газовая горелка.

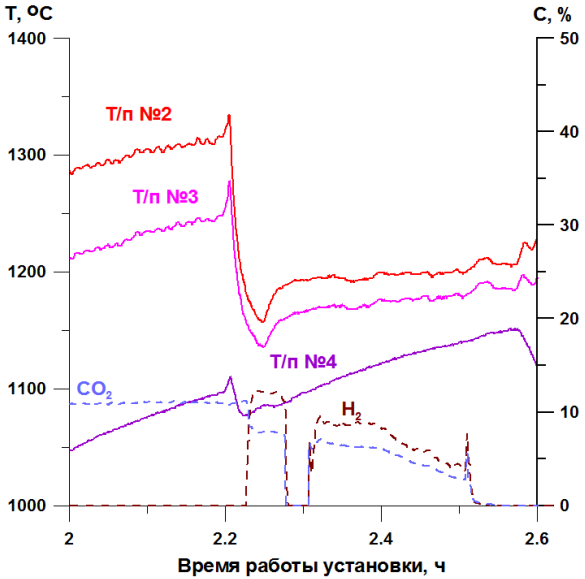


Рис. 2. Харак-терное поведение температур и кон-центраций газов в реакторе во время работы установки в режиме получения ТУ. Обозначения: Т/п №2, №3, №4 – последовательно расположенные в реакторе термопары; H_2, CO_2 –концентра-ции водорода и углекислого газа в отработанных газах.

Проведена серия экспериментов по получению ТУ. В процессе работы установки контролировалось и архивировалось около 20 технологических параметров работы установки. Это позволяет отрабатывать методы контроля качества получаемого ТУ. В зависимости от параметров процесса в проведенных исследованиях был получен ТУ с удельной поверхностью от 25 до 80 $м^2/г$.

Исследования методом электронной микроскопии показали, что полученные в ходе экспериментов частицы ТУ формируются в сферические глобулы с характерными размерами 100-300 нм (рис. 3).

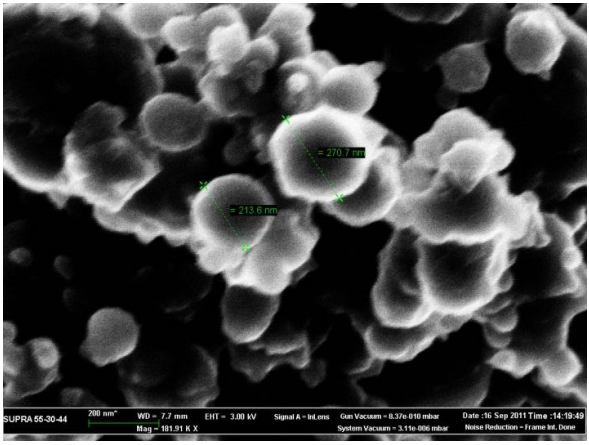


Рис. 3. Характерные размеры глобул получаемого ТУ под электронным микроскопом

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ В ХОДЕ ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНИТОТВЕРДОМ СПЛАВЕ $Nd_2Fe_{14}B$

Додонова Е.В., Рыбалка С.Б.

Донецкий национальный технический университет,
ул. Артема, 58, Донецк, 83000
hidp@ukr.net, sbrybalka@yandex.ru

Ключевые слова: микроструктура; магнитотвердые сплавы; кинетика

В настоящее время, постоянные магниты сплавов типа $Nd_2Fe_{14}B$ имеют высокие магнитные свойства. Ранее был предложен новый метод для улучшения магнитных свойств так называемый HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), основанный на индуцированных водородом фазовых и структурных превращениях в сплавах типа $Nd_2Fe_{14}B$, который является уникальным методом для получения нанокристаллических порошков из Nd-Fe-B сплавов для постоянных магнитов с улучшенными магнитными свойствами [1]. Индуцированное водородом прямое фазовое превращения происходит в атмосфере водорода (~ 0.1 МПа) при 600-900°C, как результат взаимодействия сплава с водородом, исходный сплав $Nd_2Fe_{14}B$ распадается на следующие фазы по схеме [1]:

$$Nd_2Fe_{14}B + H_2 \rightarrow NdH_2 + \alpha\text{-}Fe + Fe_2B \qquad (1)$$

Последующее удаление водорода из распавшегося сплава приводит к обратному фазовому превращению с рекомбинацией распавшихся фаз в исходную $Nd_2Fe_{14}B$ фазу, но уже с субмикронными размерами зерна, в соответствии со следующей фазовой схемой [1]:

$$NdH_2 + \alpha\text{-}Fe + Fe_2B \rightarrow Nd_2Fe_{14}B \qquad (2)$$

Однако, как правило, во многих случаях, HDDR-процесс базируется на эмпирических подходах, где обработка в водороде и вакууме происходит при различных значениях температуры и времени обработки, что приводит к процессам аномального роста зерен основной магнитожесткой $Nd_2Fe_{14}B$ и снижению коэрцитивности. Все эксперименты были проведены на оригинальном $Nd_2Fe_{14}B$ сплаве в соответствии с кинетическими данными, полученными ранее [2].

На рис. 1a показано изображение микроструктуры исходного $Nd_2Fe_{14}B$ сплава во вторичных электронах до проведения фазовых превращений. Как видно из рис. 1a, микроструктура исходного $Nd_2Fe_{14}B$ сплава обладает типичной дендритной структурой с несущественной магнитной изоляцией основной магнитожесткой $Nd_2Fe_{14}B$ Ф-фазы (серые области на рис. 1a) обогащенной Nd межкристаллитной фазой (белые на рис. 1a). Вышеописанная дендритная микроструктура характерна для литых сплавов. Рис. 1b показывает изображе-

ние микроструктуры, полученное после прямого фазового превращения в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$, проведенного в атмосфере водорода 0,1 МПа при 730°C в течение 115 минут в соответствии с кинетическими данными [2]. В этом случае распавшийся сплав состоит из следующих основных фаз: α-фазы железа (темные области на рис. 1b) и NdH_2 фазы (белые области на рис. 1b). Сравнение между микроструктурами распавшегося (рис. 1b) и исходного (рис. 1a) сплавов показывает, что микроструктура распавшегося сплава также имеет дендритный тип структуры.

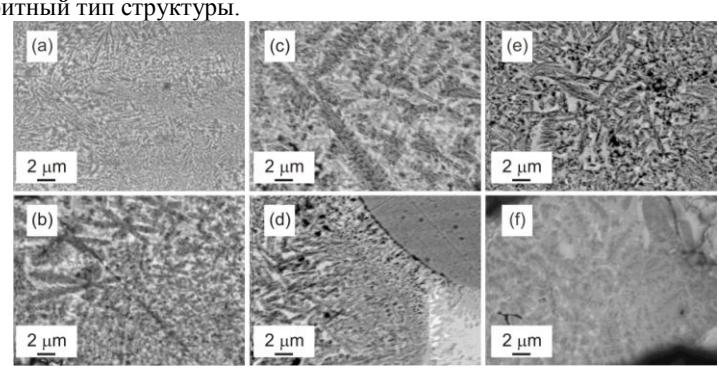


Рис. 1. (a) Изображение во вторичных электронах исходного сплава $Nd_2Fe_{14}B$. (b) Изображение $Nd_2Fe_{14}B$ сплава после прямого фазового превращения (115 минут). (c) Изображение $Nd_2Fe_{14}B$ сплава после 20% обратного фазового превращения (4.25 минуты). (d) Изображение $Nd_2Fe_{14}B$ сплава после 50% обратного фазового превращения (10.0 минут). (e) Изображение $Nd_2Fe_{14}B$ сплава после 80% обратного фазового превращения (23.5 минут). (f) Изображение $Nd_2Fe_{14}B$ сплава после 100% обратного фазового превращения (95.0 минут)

Далее, на рис. 1f показано изображение $Nd_2Fe_{14}B$ сплава после завершения обратного индуцированного водородом фазового превращения (при 730°C, вакууме ~1 Па, 95 минут, которое обеспечивало полное завершение обратного превращения по данным [2]). Итак, проведение фазовых превращений в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ в соответствии с кинетическими данными, предотвращает процессы аномального роста зерен основной магнитожесткой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и приводит к формированию изотропной нанокристаллической микроструктуры.

Литература

1. T. Takeshita, K. Morimoto. J. Appl. Phys. 79, 5040 (1996).
2. S.B. Rybalka, V.A.Goltsov, V.A. Didus, D. Fruchart. J. Alloys Comp. 356-357, 390 (2003).

СИНТЕЗ НАНОПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ И НАНОИГЛ КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Долматов В.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок 26а, Россия, 184209
Valdemarusss@gmail.com

Ключевые слова: солевой расплав, электролиз, карбид тантала и ниобия, нанопокрытия, кремний, наноиглы

В настоящее время проявляется значительный интерес к покрытиям карбидов тугоплавких металлов на армирующих углеродных волокнах. Покрытия карбидов тугоплавких металлов улучшают механическую прочность волокон, совместимы с волокном вплоть до температуры 1200°С в окислительной атмосфере.

В настоящей работе для нанесения покрытий карбидов тугоплавких металлов (Nb, Ta) на углеродные волокна (Карбопон-В-22) использовались реакции бестокового переноса в солевых расплавах NaCl-KCl-K_2MeF_7(30 мас.%), находящихся в равновесии с металлом Me (Me – Ta, Nb). Температура синтеза составляла 800-850 °С, а время проведения эксперимента варьировалось от 6 до 24 часов.

В процессе нанесения покрытий не происходит сращивания волокон друг с другом, покрытия получаются равномерными как по сечению, так и по длине отдельного волокна. Микрофотография отдельного волокна в поперечном сечении представлена на рис. 1.

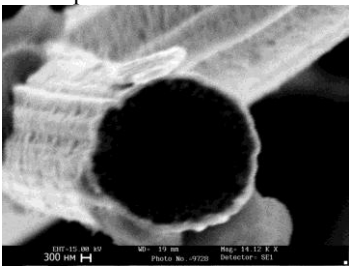


Рис. 1. Микрофотография углеродного волокна с покрытием TaC, полученного в расплаве NaCl-KCl-K_2TaF_7-Ta, T = 850 °С, t = 24 ч

Толщина покрытий карбидов тантала и ниобия на углеродном волокне составляла 50-250 нм. Между углеродным волокном и покрытием наблюдалась четкая граница, и формирование переходной зоны не обнаружено.

Электрохимическое получение тонкоигольчатых кристаллов кремния проводили в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-K_2SiF_6.

На циклической вольтамперограмме хлоридно-фторидного расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-K_2SiF_6, полученной на серебряном электроде, наблюдалось два пика R_1 и R_2 электровосстановления комплексов Si(IV). Потенциостатический электролиз при потенциалах первой волны (E= -0.75 В относительно электрода из стеклоуглерода) не приводил к видимым изменениям электрода, но при отмывке электролита оставшегося на электроде после его извлечения из расплава были обнаружены чешуйки и наноразмерные кристаллы в виде игл (рис. 2а). Рентгенофазовый анализ показал, что наноиглы являются элементарным кремнием.

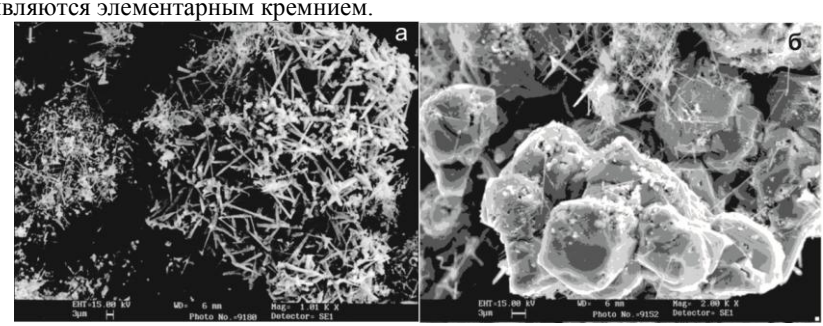


Рис. 2. Продукты потенциостатического электролиза расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-K_2SiF_6 на серебряном электроде при потенциалах: а) -0.75В и б) -1.20В относительно электрода из стеклоуглерода

На основе диагностических критериев циклической вольтамперограммы было установлено, что первая стадия обратима с образованием растворимой формы в расплаве, но осложнена последующей реакцией диспропорционирования (ДПП):

$$Si(IV) + 2e^- \rightarrow Si(II) \quad (1)$$

$$2Si(II) \leftrightarrow Si(IV) + Si \quad (2)$$

Потенциостатический электролиз при потенциалах второй волны (E= -1.2 В относительно электрода из стеклоуглерода) приводил по данным рентгенофазового анализа к образованию на серебряном катоде элементарного кремния. Как видно из рис. 2б, наряду с крупными кристаллами кремния, формирующимися за счет электроосаждения, наблюдаются и тонкоигольчатые кристаллы, образующиеся, по всей видимости, за счет реакции ДПП.

Таким образом, в данном исследовании были получены нанопокрытия карбидов тантала и ниобия бестоковым переносом и наноиглы кремния с использованием потенциостатического электролиза, сопровождаемого реакцией диспропорционирования.

ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Донцова О.С., Ситников А.И., Солнцев К.А.

ИМЕТ РАН им. Байкова А.А., Москва, Ленинский пр-т, 49,
e-mail d-olga-d@mail.ru, alexei.sitnikov@gmail.com

Ключевые слова: диоксид циркония, твердый электролит, кинетика измельчения, кинетика спекания

Твердый электролит на основе с-ZrO_2 используется в высокотемпературных электрохимических установках (ЭХГ, электролизеры, кислородные насосы) и в датчиках парциального давления кислорода. Его основные рабочие характеристики определяются его удельной проводимостью в интервале рабочих температур (600 – 1000° С), которое зависит от его фазового/химического состава и плотности спеченного материала. Актуальной научно-технической задачей является исследование условий синтеза и разработка технологии изделий из твердого электролита толщиной 0,1 – 0,3 мм и менее, с высокой плотностью (не менее 90% теоретической) и высокой удельной проводимостью.

В работе использовали порошок ZrO_2, стабилизированный 8%мол. Y_2O_3, с удельной поверхностью 120 $м^2/г$, который после дезагрегирования измельчением в спирте (230 ч.) имел средний размер частиц 0,1 мкм (рис.1 а). В суспензию порошка добавляли связку (поливинилбутираль) и пластификатор (дибулфталат), и после дополнительного перемешивания, в ходе которого средний размер частиц снижался до 0,013 мкм (рис.1 б), приготовленную органосуспензию использовали для пленочного литья. Отлитые пленки толщиной 0,05 – 0,1 мм складывали в пакет и прессовали в стальной прессформе при давлении 370 МПа. Полученные заготовки спекали на воздухе при температуре 1500°С с выдержкой в течении 2-х часов. На образцах твердого электролита диаметром 14 мм и толщиной 0,2 - 0,3 мм гидростатическим методом определяли плотность (максимальная 5,4 $г/см^3$) и измеряли удельную проводимость в интервале температур 600 - 950°С.

Высокотемпературная проводимость спеченных образцов (рис.2.) приближается к проводимости коммерческого материала твердого электролита на основе диоксида циркония производства компании «Fuel Cell Materials corp.» (США) и составляет 0,8 См/см при температуре 950 °С. Более высокая проводимость коммерческого материала (~1,0 См/см), по-видимому, объясняется его более высокой плотностью (более 6,0 $г/см^3$).

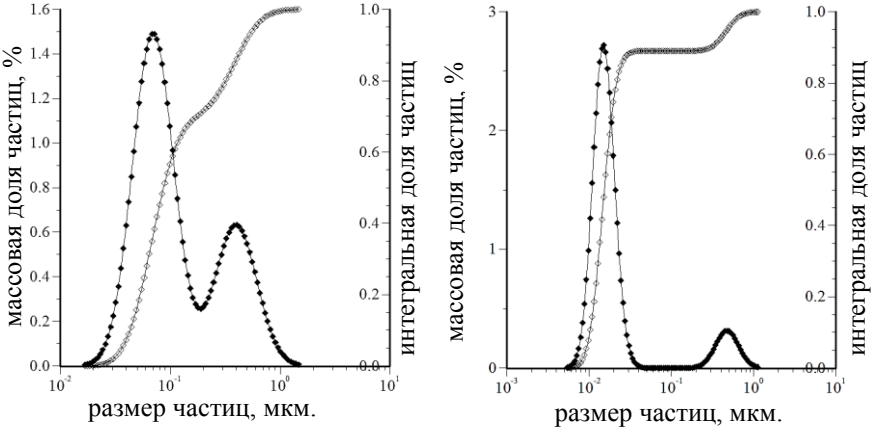


Рис.1. Распределение частиц порошка ZrO_2 в суспензии по размерам.
а – помол в спирте 230 ч.
б – измельчение в присутствии поливинилбутираля.

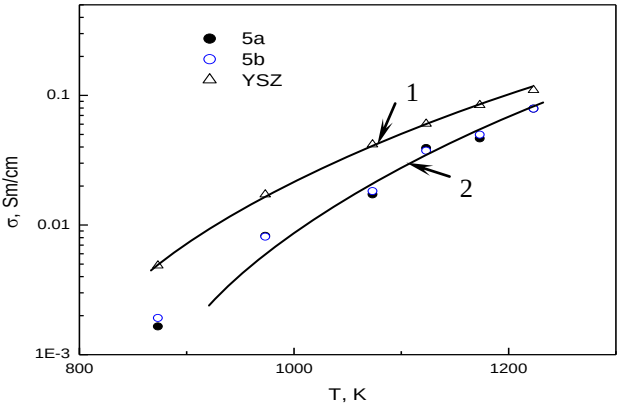


Рис.2. Высокотемпературная проводимость твердого электролита на основе диоксида циркония.
1 – твердый электролит компании «Fuel Cell Materials corp.»
2 – спеченные образцы экспериментального материала.

СУСПЕНЗИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ (Pd,Rh)–$(Y,La)_2O_3$–$Zr_XCe_{(1-X)}O_2$–Г-Al_2O_3 НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А., Куцев С.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49
drgr81@mail.ru

Ключевые слова: тетрагональный оксид церия циркония, катализ, суспензия

В данной работе исследовали влияние добавок Y_2O_3 и La_2O_3 на микроструктуру и каталитическую активность нанокристаллических покрытий, полученных новым суспензионным способом [1] в системах $(Y,La)_2O_3$–$Zr_xCe_{(1-x)}O_2$–γ-Al_2O_3 и (Pd,Rh)–$(Y,La)_2O_3$–$Zr_xCe_{(1-x)}O_2$–γ-Al_2O_3, включающих твердый раствор $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ тетрагональной структуры [2] при массовом отношении $(Y,La)_2O_3$–$Zr_xCe_{(1-x)}O_2$:γ-Al_2O_3~1:1. Носителями покрытий являлись сотовые (60 ячеек/см^2) блоки из гофрированной стальной ленты Х23Ю5. Для приготовления суспензий использовали: оксиды циркония, иттрия и лантана, азотнокислые соли цирконила, иттрия, лантана и церия, дисахарид мальтозу и бемит AlO(OH). Разработанный состав суспензии позволил получить за 1 стадию пропитки и термообработки (ТО) покрытия толщиной 50 – 70 мкм, их сплошность и равномерность подтверждена металлографическим анализом. Высокие прочность покрытий и адгезия их к поверхности ленты Х23Ю5 подтверждена испытанием микротвердости и скретч-тестом. Сравнение результатов определения удельной поверхности методами BET и BJH, каталитической активности в реакции окисления CO кислородом в газовых смесях состава: CO - 0,3 % об., O_2 - 0,3 % об., остальное N_2 при газовой нагрузке 10000 час$^{-1}$, и рентгено-фазового анализа покрытий после ТО с конечными температурами в интервале 500 – 1000 ^oC позволило оптимизировать состав покрытия по содержанию добавок Y_2O_3 и La_2O_3, и заключить, что как собственная каталитическая активность новых оксидных покрытий $(Y,La)_2O_3$–$Zr_xCe_{(1-x)}O_2$–γ-Al_2O_3, так и активность этих покрытий, включающих Pd и Rh, превосходит при прочих равных условиях активность ранее полученных тем же способом покрытий [3] систем соответственно CeO_2–γ-Al_2O_3 и (Pd,Rh)–CeO_2–γ-Al_2O_3 при отношении CeO_2:γ-Al_2O_3~1:1. При этом микроструктура новых покрытий (рис.1) позволяет стабилизировать активное состояние наночастиц Pd и Rh при длительных (50 ч) перегревах при 800 ^oC и сохранить их высокую каталитическую активность (рис.2). Высокие адгезия и каталитические свойства позво-

ляют рекомендовать использование способа и разработанных покрытий для получения блочных катализаторов очистки отработавших газов автотранспорта и промышленных производств от токсичных компонентов.

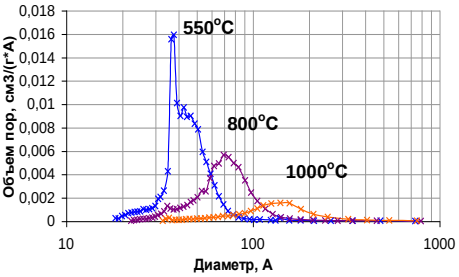


Рис. 1. Распределение объема пор по диаметрам покрытия (Pd,Rh)–$(Y,La)_2O_3$–$Zr_xCe_{(1-x)}O_2$–γ-Al_2O_3.

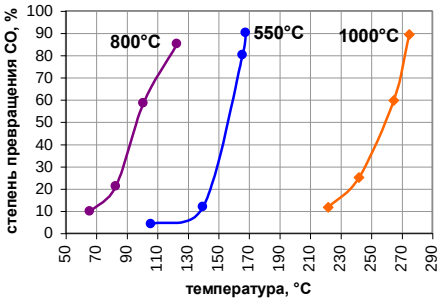


Рис. 2. Каталитическая активность покрытия (Pd,Rh)–$(Y,La)_2O_3$–$Zr_xCe_{(1-x)}O_2$–γ-Al_2O_3.

Литература

1. Способ приготовления блочного катализатора очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и катализатор, полученный этим способом / Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. – № 2275962 по заявке №2004136043/04; Заявл. 04.12.2006.
2. Influence of crystallite size on the tetragonal-cubic phase transition in nanocrystalline $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ solid solutions: A study by high-temperature XRD/Acuña, L. M., Lamas, D. G., Fuentes, R. O., and Craievich AF, LNLS , Activity Report- 2007,1-2.
3. Влияние мальтозы на свойства полученных суспензионным методом покрытий системы ZrO_2-CeO_2-γ-$Al_2O_{3/}$ Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А./Перспективные материалы-2009, №5.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Mo_2C НА НОСИТЕЛЯХ С ГЛАДКОЙ И ВЫСОКОРАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Дубровский А.Р.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, 26а, Россия, 18420, A.Dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: полукарбид молибдена, электрохимический синтез, катализ

Карбиды молибдена обладают уникальной комбинацией химических и физических свойств, благодаря которым они могут применяться в различных каталитических реакциях. На сегодняшний день существует значительное количество методов получения карбидов, но весьма перспективным является высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) из ионных расплавов, позволяющий значительно сократить технологическую схему получения порошков и покрытий указанных соединений. Электрохимический синтез карбидов молибдена из расплавленных солей имеет ряд преимуществ перед другими методами: а) относительно низкая температура синтеза (973-1123 К); б) параметры электроосаждения, определенные в лабораторных условиях, могут быть перенесены на крупномасштабные установки, а также быть приспособлены к процессам с использованием подложек сложной формы с соблюдением равномерности толщины, размера зерен и состава покрытий; в) высокая чистота получаемых покрытий, даже при использовании начальных реагентов низкого качества; г) небольшие эксплуатационные расходы и низкая цена электрохимического оборудования. Сущность данного метода заключается в осуществлении совместно протекающих многоэлектронных электрохимических реакций выделения металла (Mo) и неметалла (C), в результате взаимодействия которых образуется на катоде требуемый продукт (карбид).

Электрохимический синтез покрытий полукарбида молибдена производился гальваностатическим электролизом в эквимолярной смеси NaCl-KCl, содержащей 0.92 мас. % Li_2CO_3 и 5 мас. % Na_2MoO_4 при стехиометрическом соотношении Mo:C – 2:1.

В данной работе использовались различные подложки из молибдена: а) плоские пластины длиной 100 мм, шириной 10 мм и толщиной 100 мкм; б) гофрированные пластины тех же размеров с высотой гофрирования 1.4 мм; в) проволока диаметром 250 мкм. Синтез Mo_2C на молибденовых пластинах и проволоке проводился при температуре 1123 К в течение 7 ч при катодной плотности тока 5 мА $см^{-2}$. В качестве анода использовалась ампула из стекло-

углерода (СУ-2000). После эксперимента образцы промывали дистиллированной водой и спиртом, после чего взвешивали.

Толщина покрытий Mo_2C, полученных на пластинах, составляла порядка 50 мкм и 30 мкм для проволоки (рис. 1). Морфология, шероховатость и удельная поверхность карбидов молибдена были определены для образцов, полученных на подложках различной формы.

Полученные композиции Mo_2C/Mo были испытаны как катализаторы для реакции паровой конверсии монооксида углерода. Их каталитическая активность оставалась постоянной в течение 5000 часов испытаний и была на три порядка выше, чем для объемной фазы Mo_2C и промышленного $Cu/ZnO/Al_2O_3$ катализатора. Реакция метанирования не наблюдалась во всем диапазоне, в котором испытывались покрытия Mo_2C. Покрытия оставались, стабильны в течение циклических температурных испытаний, в то время как активность промышленных катализаторов значительно уменьшалась. Присутствие сероводорода в реакционной смеси концентрацией до 100 ppm не влияло на свойства каталитического покрытия.

На базе высокоактивной системы Mo_2C/Mo был сконструирован микроструктурированный реактор-теплообменник для ПК СО.

Недостатком покрытий Mo_2C на подложках из молибдена является относительно низкая удельная поверхность (УП).

Следующим этапом работы являлось осаждение Mo_2C на носитель с высокой удельной поверхностью, в качестве которого были выбраны графитовые гранулы диаметром 1-2 мм с УП ~ 430-450 $м^2 г^{-1}$. Гранулы помещались в специальный сетчатый контейнер, после чего погружались в расплав. Для синтеза Mo_2C использовали как явление бестокового переноса молибдена, так и электролиз при начальной катодной плотности тока 5 мА $см^{-2}$.

Установлено, что при всех условиях синтеза в солевых расплавах получены монофазные покрытия Mo_2C с гексагональной кристаллической решеткой.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА Ni/NiO

Дулина И.А., Рагуля А.В., Клочков Л.А., Лобунец Т.Ф.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев-142, Украина, 03618, ул. Кржижановского, 3
i_risha@online.ua, ragulya@ipms.kiev.ua

Ключевые слова: нанокомпозит, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, удельная поверхность

Тенденция минитюаризации электронных приборов повышает спрос на многослойные керамические конденсаторы, которые, несмотря на маленькие размеры, имеют высокие значения емкости. Емкость керамического конденсатора может быть увеличена за счет уменьшения толщины диэлектрических слоев и увеличения количества более тонких электродных слоев. В последнее время, порошки никеля широко используются в качестве материала для изготовления электродов для многослойных керамических конденсаторов. В связи с этим, разработка методики синтеза нанопорошка никеля является актуальной проблемой.

Нанопорошки композита Ni/NiO с разным соотношением метал-лической и оксидной фазы получали термическим разложением аммиакатов ацетата никеля на воздухе.

Исследования влияния тем-пературы отжига на состав продуктов разложения методами рентгено-фазового анализа (рис.1) и ИК-спектроскопии (рис.2) показали, что полное разложение аммиачных комплексов никеля происходит при температурах отжига 325 – 350 °С образовывается смесь фаз аммиакатов гидроксида, карбоната и гидрок-сокарбонатов никеля, металлического никеля и NiO. Полное разложение промежуточных фаз аммиакатов гидроксида, карбоната и гидрок-сокарбонатов никеля происходит при тем-

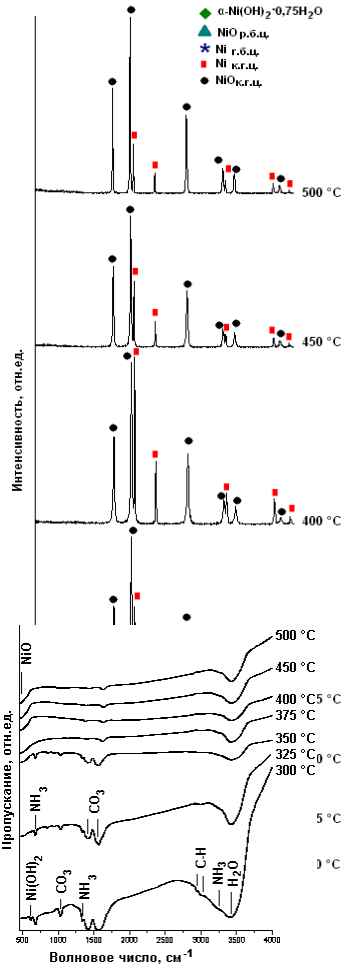


Рис. 2 - ИК-спектры продуктов разложения гексаамиаката ацетата никеля при разных температурах отжига

пературах отжига 375 – 400 °С, при этом образовывается смесь криталлических фаз Ni/NiO Увеличение температуры отжига до 450 – 500 °С, приводит к увеличению содержания NiO в продукте разложения в следствие окисления металлического никеля. Кроме того, исходя из данных расчета размера частиц по изменению области когерентного рассеивания рентгеновских лучей (рис.3), при этих температурах происходит укрупнение частиц оксидной и металлической фазы. Таким образом, температура 400 °С является оптимальной для получения нанокомпозитов Ni/NiO с максимальным содержанием металлической фазы.

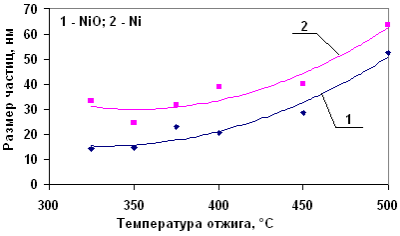


Рис. 3 - Зависимость размера частиц фаз Ni и NiO от температуры отжига

Для продуктов разложения аммиачных комплексов никеля полученных при температуре отжига 400 °С, увеличение молярного соотношения NH_3/Ni^{2+} с 3,6 до 14,4 моль/моль приводило к увеличению содержания металлического никеля с 40 мас. % до 95 мас. % (рис. 4). Кроме того, увеличение молярного соотношения NH_3/Ni^{2+} также приводило к увеличению удельной поверхности продуктов (рис. 5), что свидетельствует об уменьшении размера частиц нанокомпозита. Таким образом, аммиак в данном случае выступает одновременно как восстановитель и диспергирующий агент.

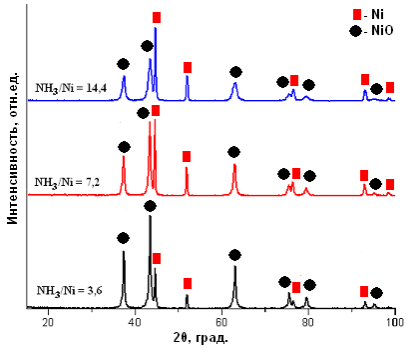


Рис.4 - РФА продуктов разложения аммиачных комплексов никеля при температуре отжига 400 °С в зависимости от молярного соотношения NH_3/Ni^{2+} в комплексе

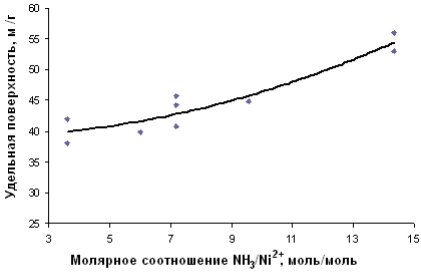


Рис. 5 - Зависимость удельной поверхности нанокомпозита Ni/NiO полученного термическим разложением при 400 °С аммиачных комплексов ацетата никеля от молярного соотношения NH_3/Ni^{2+} в комплексе

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОМИЦЕТОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Дурнев Е.А., Синцов К.Н.

Вятский государственный университет,
610000, г. Киров, ул. Московская, 36.
zordrak_05@mail.ru, biotech.vgu@gmail.com

Ключевые слова: сканирующая электронная микроскопия, микромицеты, скрининг

Микроскопическое изучение грибов проводят с целью их идентификации, установления специфики строения и развития, некоторых цитохимических и физиологических особенностей, а также определения характера роста микроскопических грибов на лигнинсодержащем материале. Одним из способов изучения морфологических свойств грибов является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

В работе были исследованы образцы культур микромицетов на блоках питательной среды и на растительном материале.

С чашки Петри с 3-х суточной культурой грибов выращенных на плотной питательной среде (картофельный агар, селективные питательные среды) скальпелем вырезают блок среды размером 10 мм×10 мм с образцом. С полученного блока делают поперечный срез размером 1 мм×10 мм и переносят его на подложку для СЭМ. Подложку с образцом помещают бюкс и проводят высушивание образца в лиофильной сушилке. По окончании высушивания образец закрепляют на подложке с помощью двустороннего токопроводящего углеродного скотча, помещают в вакуумный напыляющий аппарат и проводят напыление платины. Подготовленный образец исследуют методом СЭМ при следующих контролируемых параметрах: ускоряющее напряжение – 15 кВ, рабочее расстояние – 18 мм, размер зонда – 30%, режим вакуума – высокий вакуум.

Исследованные микроорганизмы были идентифицированы как *Penicillium citreoviride* Biourge, *Phialophora repens* Davidson, *Paecilomyces* Bainer, *Trichoderma viride, Penicillium* sp. 1, *Penicillium citrinum* Thom, *Fusarium oxysporum* Snyder et Hansen.

В качестве иллюстрации методики идентификации микромицетов с использованием СЭМ ниже представлен сравнительный анализ данных изучения культуральных свойств микроорганизмов, световой микроскопии и СЭМ.

Культура 27ФК, выделенная из древесной трухи белого цвета на синтетической питательной среде с феруловой кислотой 800мг/л. На картофельном агаре на 3-й день при 25°С она образует голубовато-зеленые колонии с узкой каемкой белого воздушного мицелия, субстратный мицелий широко

выходит за пределы и окрашивает агар в ярко-желтый цвет. Обратная сторона колоний ярко-желтого цвета (рис. 1).

Гифы гриба *P. citreoviride* септированы, несильно ветвящиеся, бесцветные.

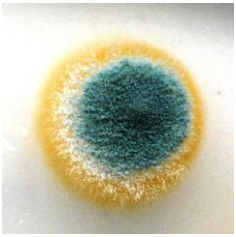


Рис. 1. Внешний вид колонии

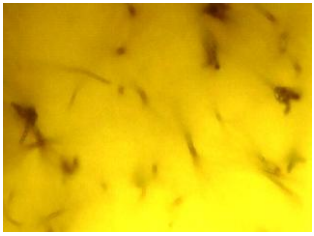


Рис. 2. Конидиеносцы с конидиями (световая микроскопия, увеличение 20х)

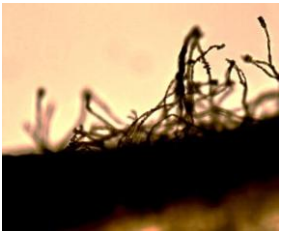


Рис. 3. Конидиеносцы *Penicillium citreoviride* с конидиями (увеличение 20х)

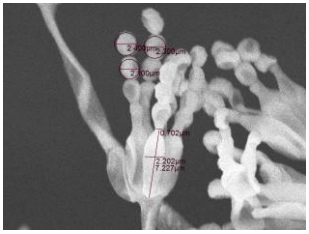


Рис. 4. Электронная микрофотография конидиеносцев гриба *Penicillium citreoviride* (увеличение 4000х)

По результатам СЭМ, конидиеносцы также несильно ветвящиеся, покрыты мелкими шипиками, на концах одноярусные метулы. Конидии шаровидные, с тонкой оболочкой, гладкие (2,2-2,8 мкм), располагаются в коротких цепочках с заметными коннективами (рис. 2-4). Стеригмы до 8-12 в пучке, длиной до 9-12 и диаметром 2,0-2,8 мкм, с длинной конидиеносной шейкой. Конидиеносцы отходят главным образом от воздушных гиф, иногда отходят от субстрата и большей частью с одной мутовкой стеригм. На основании морфологических признаков (рост на поверхности агаризованной питательной среды), строению мицелия и органов спороношения культура идентифицирована как пенициллин цитрусово-зеленый *Penicillium citreoviride* Biourge.

Сочетание методов СЭМ, световой микроскопии и изучение культуральных свойств микромицетов позволяет повысить точность их идентификации до вида.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ZnSe МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Дяденчук А.Ф.

Бердянский государственный педагогический университет
Украина, Запорожская обл., г. Бердянск, ул. Шмидта, 4, 71100
Djadenchukalena@rambler.ru

Ключевые слова: электрохимическое травление, плавиковая кислота, пористая поверхность ZnSe

Травления полупроводниковых материалов – важная операция при изготовлении полупроводниковых приборов и в эпитаксиальной технологии – для очистки поверхности от загрязнений и окислов, для удаления нарушенного слоя после механической обработки и контролируемого удаления материала с целью получения пластин заданной толщины с совершенной поверхностью, для контролируемого изменения поверхностных свойств; для создания нужного рельефа на поверхности пластин.

Одним из способов получения пористых полупроводников является электрохимическое травление пластин в растворах кислот. Электрохимическое травление основано на химических превращениях, которые происходят при электролизе. Для этого полупроводниковую пластину (анод) и металлических электрод (катод) помещают в электролит, через который пропускают электрический ток. В соответствии с электрохимической теорией взаимодействие между полупроводником и травителем обусловлено тем, что на поверхности пластины при погружении ее в травитель существуют анодные и катодные микроучастки, между которыми возникают локальные токи.

Известно, что пористые слои достаточно легко получать на монокристаллах n-типа полупроводников группы A_3B_5. Для полупроводников группы A_2B_6 задача становится более сложной. Традиционным способом получения пористых полупроводников является электрохимическое травление в растворе плавиковой кислоты HF. Этот метод является наиболее простым и дешевым для получения пористой поверхности полупроводников. Преимущества электрохимического травления по сравнению с химическим – чистота поверхности (на ней не остается никакого осадка) и чрезвычайная гибкость в управлении процессом.

Одним из перспективных материалов твердотельной электроники является селенид цинка.

В даной работе рассматривается изготовление пористых структур на поверхности монокристаллического селенида цинка n-типа, а именно электрохимическое травление, в результате чего на поверхности формируется пористый слой ZnSe. Такие структуры могут найти применение при изготовлении сенсоров (так как их чувствительность зависит от площади поверхности), солнечных батарей (возможность накопления рекордного количества

энергии). Следует отметить, что пористые полупроводники рассматриваются учеными как сырье для производства на их основе биологических датчиков. В газоанализаторах и газосигнализаторах на водород применяются датчики водорода, а также в системах автоматического управления и регулирования [1]. Сенсор водорода может использоваться и как датчик возгорания. Наряду с проблемой генерации водорода и создания топливных элементов, активно ведутся работы по созданию надежных и высокочувствительных сенсоров водорода. Такие приборы нужны для регистрации утечек водорода из топливных элементов, а также при его транспортировке и хранении. Работа сенсора на пористом селениде цинка основана на нарушении хемилюминесценци и за счет энергии рекомбинации атомов водорода на пористой поверхности ZnSe.

В работе [2] показано, что на формирование пористой поверхности влияет концентрация кислоты в электролите при электрохимическом травлении, а именно такие параметры пористой структуры, как размер пор, пористость, равномерность распределения пор поверхностью кристалла.

В данной работе электрохимическое травление происходило на стандартной установке в электролитической ячейке с платиной на катоде с использованием электрохимического травления в растворе $HF:H_2O$ (2:1). По результатам сканирующей электронной микроскопии размер пор составил 50 нм. При использовании разных условий было получено разнообразие пористых структур. Получены следующие выводы:

1. Существует минимальная концентрация электролита.

2. Решающую роль в формировании пористого слоя играет величина плотности тока.

Морфология пористых образцов, полученных при использовании плавиковой кислоты, демонстрирует сетку мезо- или макропор. Образование таких пор часто связывают с выходом дефектов и дислокаций на поверхность кристалла. При этом часто наблюдается значительное перетравливание поверхности

Литература

1. В.П. Гранкин, С.А. Волощук, Д.В. Гранкин, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 6, 92-98 (2010).
2. Я.А. Сычикова, ФИП, 8 (3), 228 (2010).

ОСОБЕННОСТИ КОНСОЛИДАЦИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Евстратов Е.В., Алымов М.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49
evev@imet.ac.ru,

Ключевые слова: порошковая металлургия, нанокристаллические материалы, компакт

Значительный интерес к синтезу нанокристаллических (НК) материалов со средним размером зерен менее 100 нм обусловлен тем, что их свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Для получения НК материалов используют различные методы получения поликристаллов с мелким зерном: компактирование ультрадисперсных порошков (УДП), диспергирование поликристаллов, кристаллизация из аморфного состояния, нанесение атомов (молекул) на подложку (вакуумное напыление, электрохимические методы, осаждение из растворов).

Перспективным способом получения НК материалов является спекание УДП под давлением, поскольку спекание без давления не позволяет получить НК материалы высокой плотности. Для получения металлических НК материалов вначале прессуют предкомпакт с низкой плотностью (30-40%), затем его нагревают до температуры восстановления оксидов с выдержкой до полного их восстановления и прикладывают давление прессования необходимое для достижения теоретической плотности.

Для получения массивных равноплотных компактов с гомогенной зеренной структурой применяли методы ГИП и ВТГЭ. Получены компакты из УДП Ni, Fe и WC-Co с повышенными прочностными свойствами. Уменьшение времени спекания может быть достигнуто за счет микроволнового или плазмоактивированного спекания под давлением.

Метод ВТГЭ, заключающийся в получении прессовки гидростатическим методом при комнатной температуре, предварительной ее термической обработке в среде водорода при низкой температуре и экструдировании при повышенной температуре, позволяет компактировать порошки при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших давлениях. Данным методом получены прутки НК Ni и Fe с повышенными прочностными свойствами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

Елемесов Т.Б.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571, г.Москва, пр-т Вернадского 86
baseke@mail.ru

Ключевые слова: никель, электрохимия, ток

Никелевые мелкодисперсные порошки широко используются в различных областях современной техники: изготовление пластин щелочных аккумуляторов, восстановление износоустойчивых металлопокрытий, применение в качестве проводящих добавок в пастах, клеях, красках и т.д. На сегодняшний день распространение получили карбонильный и электрохимический способы получения никелевых мелкодисперсных порошков.

Электрохимический способ сводится к получению катодного никелевого порошка заданного размера из сульфатного раствора при определенных параметрах процесса – состава раствора, соотношения анодной и катодной плотностей тока, температуры. Существенную роль оказывает используемый вид тока: переменный синусоидальный ток промышленной частоты; переменный синусоидальный ток низких, средних, высоких и сверхвысоких частот; постоянный ток; реверсивный ток; импульсный ток различной амплитуды, скважности прямых и обратных импульсов. В промышленности, как правило, используют постоянный ток.

Наиболее перспективным способом переработки является электрохимическое растворение никеля с последующим получением мелкодисперсного никелевого порошка под действием импульсного электрического тока.

Преимуществами указанного процесса перед электролизом с использованием постоянного тока являются:

- возможность работы при высоких плотностях тока (повышение производительности процесса и сокращение производственных площадей);
- отсутствие диафрагм, разделяющих катодное и анодное пространства;
- отсутствие дорогостоящего оборудования для выпрямления переменного тока и необходимость его обслуживания.

В работе изучено электрохимическое поведение никеля при анодной поляризации импульсным током с использованием универсального прибора потенциостат – гальваностат IPC – PRO.

Определены диапазоны потенциалов области активного растворения и пассивации никеля.

Рассмотрено влияние серной кислоты на анодную поляризацию никеля при импульсном токе. Показано, что с ростом концентрации кислоты увели-

чивается максимальная анодная плотность тока: 93, 143, 193 мА/см^2 при 50, 100, 150 г/л соответственно.

Исследовано поведение никеля в растворе серной кислоты 100 г/л при его импульсной поляризации с величиной анодного потенциала +0,4 В и катодного -0,4, -0,8 и -1,2 В и показано, что повышение частоты смены потенциала приводит к увеличению количества электричества, протекающего через электрод; при частоте смены потенциала более 0,5 Гц увеличение величины катодного потенциала также повышает количество электричества.

Исследована зависимость скорости растворения никеля от частоты импульсного тока и плотности тока в диапазоне частот 0,5 – 20 Гц и показано, что возрастание скорости растворения никеля наиболее явно проявляется при частоте тока 1 Гц и выше и при плотностях тока, превышающих 50 мА/см^2.

Исследован фазовый состав поверхности никелевого образца, поляризованного импульсным током и показано, что методом рентгенофазового анализа на поверхности никеля не обнаружено оксидно-гидроксидных соединений, свидетельствующих о пассивации, что позволяет контролировать постоянную концентрацию ионов никеля в электролите (за счет постоянной скорости растворения), влияющую на размер частиц и насыпной вес никелевого порошка.

Результаты исследования электрохимического растворения никеля под действием импульсного электрического тока показали возможность оптимизации существующих технологических параметров электрохимического процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО СЛОЯ НАНОСТРУКТУРНОГО НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ, СФОРМИРОВАННОГО ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Емельянова Е.Ю., Мамаев А.И.

ООО «Сибспарк», 634021, г. Томск, пр. Академический, 8/8, офис № 18
katrina2710@sibmail.com

Ключевые слова: керамическое покрытие, градиентный слой, модуль упругости

Современная промышленность предъявляет высокие требования к качеству покрытий на металлах. Необходимы новые методы и способы обработки металлов, обеспечивающие им требуемые характеристики (микротвердость, износостойкость, шероховатость, электропроводность, электроизоляционность и др.).

Импульсный метод микроплазменного оксидирования является наиболее перспективным методом для получения металлооксидных композиционных покрытий для защиты от коррозии и повышения износостойкости конструкционных материалов [1].

В режиме микроплазменного оксидирования можно наносить покрытия на детали, выполненные из сплавов алюминия, титана, магния и циркония. При использовании компьютерной системы измерения [2] и регистрации параметров оксидирования в период формирования покрытия возможно управление процессом и, как следствие, получение покрытий заданного состава и качества.

Одним и важнейших преимуществ покрытий, полученных импульсным методом микроплазменного оксидирования, является наличие градиентного слоя между покрытием и материалом основы. Градиентный слой обеспечивает высокую адгезию покрытия к основному металлу, что чрезвычайно важно при сильном механическом воздействии на готовые детали в процессе их работы.

Изучение градиентного слоя керамического покрытия на алюминии осуществляли путем оценки модуля упругости по глубине покрытия. Исследованы образцы с покрытием толщиной 20 мкм, сформированным в микроплазменном режиме в боратно-фосфатном электролите. Измерения проводились на нанотвердомере «Nano Hardness Tester» фирмы CSEM. Пробоподготовка состояла в получении максимально гладкого поперечного шлифа образца.

Определение модуля упругости проводили с использованием алмазного наконечника при нагрузке 80 мН и скорости нагружения 80 мН/мин.

На рисунке 1 представлены результаты изменения модуля упругости по глубине слоя.

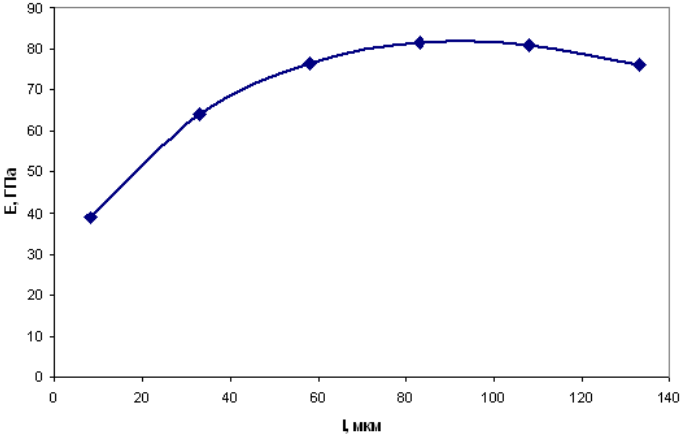


Рис. 1. Зависимость модуля упругости от глубины слоя

Из приведенных данных видно плавное изменение свойств покрытия от поверхности вглубь материала основы. Значение модуля упругости при этом изменяется от 40 ГПа на поверхности до 80 ГПа на расстоянии 70-90 мкм от поверхности покрытия. Это свидетельствует о наличии градиентного слоя между покрытием и основным металлом. Величина градиентного слоя составляет примерно 80 мкм.

Таким образом, показано, что импульсный метод микродугового оксидирования позволяет формировать на поверхности деталей функциональные оксидные покрытия с градиентным слоем, который препятствует их отслаиванию и позволяет увеличить срок службы деталей.

Литература

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильнотоковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 254 с.
2. Мамаев А.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А., Дорофеева Т.И. Компьютерная система измерения электрических параметров микроплазменных процессов в растворах. // Защита металлов. – 2005. – том 41 – № 3. – С. 278 – 283.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4/ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

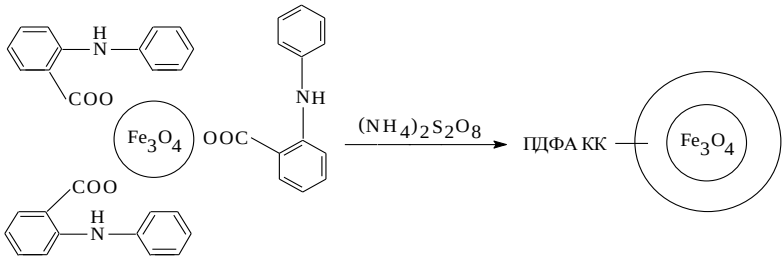
Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Ленинский проспект, 29, 119991, Москва, Россия
eremeev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полидифениламин-2-карбоновая кислота, магнитные наночастицы, структура ядро-оболочка

В последние годы магнитные наноструктуры находят все более широкое применение в различных областях современной жизни (медицина, экология, хранение информации, сенсоры и т.д.). Магнитные наночастицы Fe_3O_4 привлекают особое внимание благодаря их уникальным магнитным свойствам, которые позволяют применять их в качестве магнитных компонентов феррожидкостей. Одной из главных проблем феррожидкостей является агрегирование магнитных наночастиц.

В настоящей работе разработан метод получения наночастиц на основе Fe_3O_4 и полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАКК). Формирование наночастиц Fe_3O_4/ПДФАКК включает синтез наночастиц Fe_3O_4 путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония, закрепление мономера на поверхности наночастиц Fe_3O_4 с последующей in situ полимеризацией в присутствии персульфата аммония. В результате образуются наночастицы со структурой ядро-оболочка, в которых ядром является Fe_3O_4, а оболочкой ПДФАКК. Наличие полимерной оболочки предотвращает агрегирование наночастиц.



Структура наночастиц Fe_3O_4/ПДФАКК доказана методами РФА (рис. 1) и электронной микроскопии. По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $4<d<14$ нм.

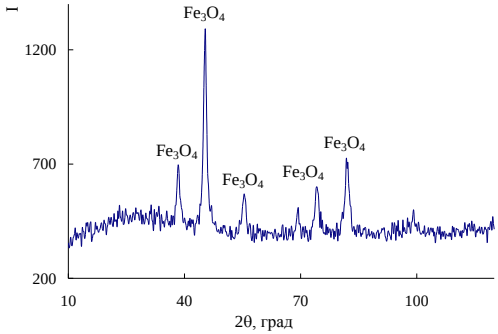


Рис. 1. Дифрактограмма наночастиц Fe_3O_4/ПДФАКК

Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что структура полимера представляет собой полисопряженную систему, включающую чередование 1,2- и 1,2,4-замещенных фенильных колец и аминогрупп. Структура и толщина полимерной оболочки, а также размеры наночастиц зависят от условий полимеризации.

Композитные наночастицы характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью. Исследование магнитных свойств наночастиц Fe_3O_4/ПДФАКК при комнатной температуре показало, что полученный материал является суперпарамагнетиком (Ms = 33.5 emu/g, Hc = 76 Oe, Mr/Ms = 14.9%) (рис. 2).

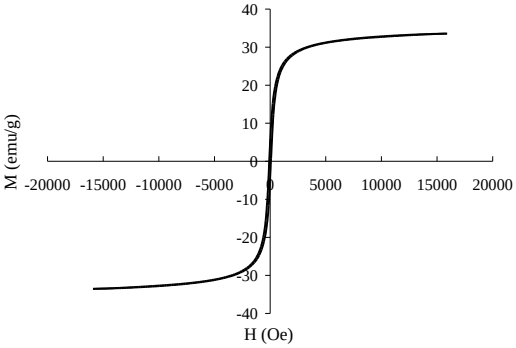


Рис. 2. Намагниченность наночастиц Fe_3O_4/ПДФАКК как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре

Полученный дисперсный магнитный наноматериал образует стабильные суспензии в водных и органических средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00560-а).

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДА ИНДИЯ (III) НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИНДИЯ

Еремеева Г.О., Суровой Э.П.

Кемеровский государственный университет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6
epsur@kemsu.ru

Ключевые слова: наноразмерные пленки, оптические свойства

Индий и соединения на его основе широко применяются во многих областях науки, техники, промышленности. Его используют в качестве герметика в вакуумных приборах и космических аппаратах, легирующей добавки к полупроводникам. В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях индия в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (2 – 147 нм) пленок индия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок индия определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр “Shimadzu UV-1700”), микроскопическим (интерференционный микроскоп “МИИ-4”) и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (473 – 873 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 0,5 – 150 минут в сушильном шкафу “Memmert BE 300” и в муфельной печи “Тулячка 3П”. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

В результате термической обработки пленок индия в интервале температур (T = 473 – 873 К) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок индия, температуры и времени термообработки. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок индия толщиной 48 нм до и после термической обработки при температуре 573 К. Видно, что термическая обработка приводит к изменению вида спектров поглощения образцов. Наряду с уменьшением в интервале λ = 300 – 1100 нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при λ = 354 –365 нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет E = 3.4 – 3.5 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны

вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида индия (III) (E = 3.5 эВ).

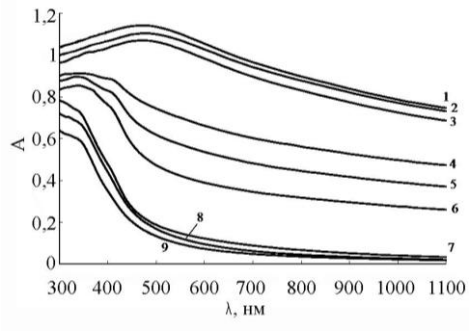


Рис. 1. Спектры поглощения пленки индия толщиной 48 нм до (1) и после термической обработки при 573 К в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 15 (7), 60 (8), 150 (9) мин

По мере увеличения температуры термической обработка пленок индия одинаковой исходной толщины, имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. При увеличении толщины пленок индия при постоянной температуре термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок индия с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). Степень термического превращения пленок индия зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. Кинетические кривые степени термического превращения пленок индия разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg\tau$), параболический ($L^2 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида индия (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок индия и температурой термообработки. По мере увеличения толщины пленок индия и уменьшения температуры термообработки наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

Еремеева Г.О., Суровой Э.П.

Кемеровский государственный университет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6
epsur@kemsu.ru

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид молибдена (VI), спектры поглощения

Устройства на основе MoO_3 могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев. В настоящей работе представлены результаты работы, направленной на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (8-60 нм) пленок MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок MoO_3 определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (673-873 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 2-240 секунд в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

Было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки существенно зависят от их толщины. Для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов MoO_3 – коротковолновую $\lambda < 330$ нм и длинноволновую $\lambda > 330$ нм области поглощения. Определение края полосы поглощения пленок MoO_3 в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале $\lambda = 330\text{-}400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной термической обработки образцов в интервале температур 673-873 К в течение 240 с полоса поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Установлено, что край полосы поглощения пленок MoO_3 находится при $\lambda \approx 320$ нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3,86 эВ), определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков.

В результате термической обработки слоев MoO_3 разной толщины в интервале температур (T = 673-873 K) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок MoO_3 толщиной 54 нм до и после термической обработки при 773 K.

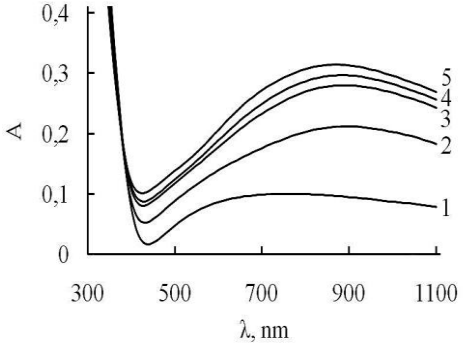


Рис. 1. Спектры поглощения слоя оксида молибдена (VI) толщиной 54 нм до (1) и после термической обработки при 773 K в течение 10 (2), 20 (3), 60 (4), 90 (5) с

Видно, что в процессе термической обработки оптическая плотность пленок MoO_3 в интервале λ = 330-400 нм с максимумом λ = 350 нм (центр 1) уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале λ = 400-1000 нм с максимумом λ = 870 нм (центр 2). Установлено, что полоса поглощения с максимумом при λ = 350 нм для монокристаллов MoO_3 связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$. Глубина залегания $[(V_a)^{++} e]$-центра составляет E_F^1 = 3,54 эВ. Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при λ = 350 нм, а также формирование максимума поглощения при λ = 870 нм в процессе термической обработки слоев MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования центра $[(V_a)^{++} e]$. Преобразование $[(V_a)^{++} e]$-центра можно осуществить путем перевода электрона с уровня залегания центра на дно зоны проводимости

$$[(V_a)^{++} e] \rightarrow (V_a)^{++} + e,$$

либо путем перевода электрона с потолка валентной зоны с образованием дырок (p) на уровень центра

$$e + [(V_a)^{++} e] \rightarrow [e\,(V_a)^{++} e]$$

(для обеспечения этого процесса потребуется энергия $E = E_{шзз} - E_F^1$, где $E_{шзз}$ – термическая ширина запрещенной зоны MoO_3. $E_{шзз}$ = 3,54 эВ – меньше на 0,2-0,3 эВ, чем оптическая ширина запрещенной зоны).

МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА СУБМИКРОННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Ермалицкая К.Ф.

Белорусский государственный университет
220030, пр. Независимости, 4-149, г. Минск, Беларусь
ermalitskaia@gmail.com

Ключевые слова: лазерная абляция, модификация поверхности, расфокусировка излучения

Высокоэнергетическое воздействие, в том числе и лазерное, является одним из наиболее распространенных методов модификации состава, структуры и механических свойств поверхностных слоев объектов. Особый интерес представляет собой возможность использования для модификации излучения сдвоенных лазерных импульсов, временной интервал между которыми сопоставим со временем существования плазмы в приповерхностной области образца.

Исследования проводились на двухимпульсном лазерном спектрометре LSS-1 (производства LOTIS-Tii, Минск), источником абляции вещества служит излучение Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм, длительностью импульсов 15 нс, частотой следования импульсов 10 Гц. Временной интервал между сдвоенными импульсами изменяется от 0 до 50 мкс. Все измерения проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении. В ходе спектральных исследований параметров распространяющейся абляционной плазмы (температуры, скорости движения атомов различных веществ), измерений деструкции поверхности образца, а также численных расчетов, были определены особенности взаимодействия абляционной плазмы с излучением второго импульса и поверхностью образца (рис. 1).



Рис. 1. Особенности взаимодействия абляционной плазмы с излучением второго импульса и поверхностью образца

Излучение второго импульса практически полностью поглощается плазмой, при этом возникает ударная волна, направленная к поверхности. Таким образом, вещество поступает в плазму не только за счет абляции, но и вследствие вытеснения расплава давлением отдачи паров.

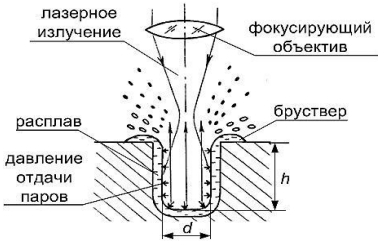


Рис. 2. Схема поступления вещества образца в плазму

Количественный элементный анализ поверхностных слоев многокомпонентных образцов, подвергшихся двухимпульсному лазерному воздействию, показал, что увеличение межимпульсного интервала приводит к снижению плотности плазмы к моменту прихода второго импульса, и, следовательно, ее температуры и коэффициента поглощения излучения. Уменьшается при этом и давление отдачи паров. В результате существенно снижается поступление в плазму тугоплавких элементов, в то время как испарение легкоплавких элементов (свинца, олова, алюминия) уменьшается медленнее. В результате происходит обеднение субмикронных поверхностных слоев этими компонентами. Управлять модификацией слоев можно изменяя плотность потока излучения q. Зависимость концентрации меди Cu, цинка Zn, свинца Pb, алюминия Al, железа Fe и олова Sn в поверхностных слоях специальной латуни (C_{Cu}=62,19%, C_{Zn}=36, 40 %, C_{Pb}=1,41 %, C_{Al}=0,19 %, C_{Fe}=0,07 %, C_{Sn}=0,19%) от параметров сдвоенных лазерных импульсов приведена на рис. 3.

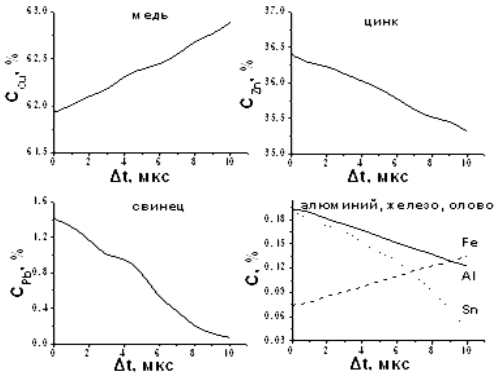


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов в поверхностных слоях латуни от межимпульсного интервала при двухимпульсной лазерной модификации

ТЭДС ГРАФЕНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 44 ГПА

Жарков А.В., Тихомирова Г.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51
gvizdon@gmail.com, galina.tikhomirova@usu.ru

Ключевые слова: графен, ТЭДС, высокие давления

Проведено исследование ТЭДС и времени релаксации ТЭДС графена марки MSG-75 при давлении от 6.7 ГПа до 44 ГПа.

Для измерений использовалась камера высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус - плоскость», изготовленными из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо» [1]. Наковальни имеют сопротивление несколько Ом, которое слабо меняется с температурой. Методика позволяет изучать один и тот же образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать под нагрузкой длительное время. Образцы графена предоставлены ООО «Карбонлайт» и представляют собой чешуйки с числом слоев от 5 до 20.

Были получены зависимости ТЭДС графена в диапазоне давлений от 6.7ГПа до 44 ГПа, представленные на рисунке 1. Исходя из полученных данных, качественное поведение ТЭДС графена при обработке высоким давлением схоже с поведением зависимости ТЭДС графита от давления при ранее проведенных измерениях. Количественно значения полученные для ТЭДС графена так же схожи с проведенными ранее измерениями ТЭДС графита. При исследовании кинетики изменения ТЭДС графена во времени при изменении давления время релаксации для графена и графита укладывается в диапазоне одной минуты, постепенно уменьшаясь при увеличении давления.

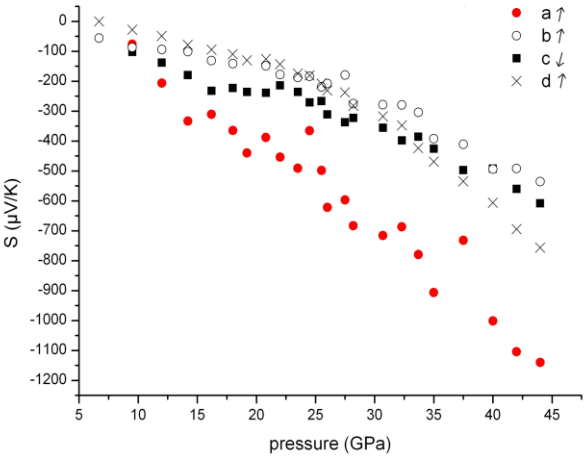


Рисунок 1 Зависимость ТЭДС графена(a,b,c) и графита(d) от прилагаемого давления

Установлено, что в поведении производной ТЭДС графена в зависимости от давления существует особенность в диапазоне давлений от ~22 ГПа до ~34 ГПа. После проведения исследования с меньшим шагом измерения по давлению в этом диапазоне давлений была получена барическая зависимость представленная на рисунке 2. Из полученной зависимости четко видна особенность поведения ТЭДС графена при давлении ~25 ГПа. Что возможно соответствует фазовому переходу, существующему в графите и описанному в работе [2] .

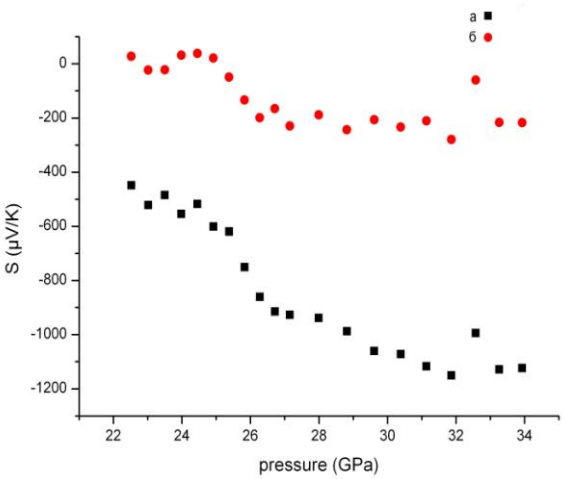


Рисунок 2 Барическая зависимость ТЭДС графена при постепенном увеличении давления под приложенным давлением (а) и после обработки давлением(б)

Приложение давления вызывает увеличение абсолютной величины ТЭДС. Обнаружено, что поведение ТЭДС графена от давления имеет такой же характер как и поведение ТЭДС графита при высоких давлениях.

Литература

1. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н. *и др.* // Письма в ЖЭТФ 16, N 4, 240 (1972).
2. Quan Li,Yanming Ma, Artem R. Oganov, Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.175506

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ YbCo

Жарков Е.А., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В.

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3
eajarcov@nifti.unn.ru

Ключевые слова: электроимпульсное плазменное спекание, керамика, плотность, прочность, сверхпроводимость

Целью работы является исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, в иностранной литературе «Spark Plasma Sintering») на структуру сверхпроводящей объёмной керамики иттрий бариевого купрата $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO).

В настоящее время из литературы известны многочисленные экспериментальные данные, описывающие особенности процессов спекания керамики YBCO с помощью традиционных технологий порошковой металлургии – свободного спекания, горячего изостатического прессования, взрывного компактирования, экструзии. Важно подчеркнуть, что при использовании традиционных технологий порошковой металлургии не удаётся решить задачу получения высокоплотной керамики с минимальным отклонением от идеальной стехиометрии. Эта проблема обусловлена необходимостью использования для получения высокой плотности в спекаемой керамике длительных времён изотермической выдержки при высоких температурах спекания (прессования).

Целью настоящей работы является исследование влияния режимов ЭИПС на структуру и свойства объёмных керамик YBCO. Основная идея электроимпульсного плазменного спекания состоит в сверхбыстром (до 2500 ^oC/мин) регулируемом нагреве до необходимой температуры спекания путём пропускания последовательности миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности через образец и пресс-форму со спекаемым порошком.

В качестве объектов исследования в работе выступали порошки YBCO состава $90\%YBa_2Cu_3O_{6.967}$ $+5.9\%BaCuO_{2.07}+3.5\%Cu_2Y$ с двумя характерными гранулометрическими составами. Средний размер частиц в порошке серии №1 лежал в интервале от 0.1 до 10 мкм, при этом в шихте присутствует значительная доля нанодисперсных частиц с размером зерна менее 100 нм. В шихте серии №2 средний размер частиц лежит в интервале 0.3-5 мкм, при этом объёмная доля наночастиц с размером менее 100 нм незначительна.

Для исследования структуры и состава полученных образцов использовались методы растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Спекание керамик осу-

ществлялось с использованием установки «DR SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» производства «SPS SYNTEX INC» (Япония).

В работе описаны результаты экспериментальных исследований влияния режимов ЭИПС (скорость нагрева, температура и время изотермической выдержки при спекании, величина приложенного давления, ступенчатые режимы спекания и т.д.), а также режимов предварительной обработки порошков и режимов последующего отжига на параметры структуры, стехиометрический и фазовый состав керамики, а также её плотность и механические свойства. На основе анализа полученных экспериментальных результатов определены оптимальные режимы ЭИПС, обеспечивающие получение высокоплотной керамики с повышенной объёмной долей сверхпроводящей фазы, имеющей минимальные отклонения от стехиометрии.

Предложена качественная модель эволюции структуры порошков YBCO при ЭИПС, на основе которой качественно описаны основные наблюдаемые в экспериментах закономерности.

ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНОЙ КИСЛОРОДНОЙ МОДЫ НА (29 см$^{-1}$) В НАТУРАЛЬНОМ (^{NAT}Si) И В ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ (^{28}Si, ^{30}Si) КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Жукова Е.С.[1,1a], Прохоров А.С.[1,1a], Королёв П.С.[2], Сенников П.Г.[3], Калинушкин В.П.[1,4], Abrosimov N.V.[5], Pohl H.-J.[6], Zakel S.[7], Lassmann K.[8], Dressel M.[8], Горшунов Б.П.[1,1a]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
[1a] Московский физико-технический институт (Государственный университет), Москва, Россия zhukovaelena@inbox.ru; asprokhorov@list.ru; gorshunov@ran.gpi.ru
[2] Физический факультет Московского госуниверситета, Москва, Россия, korolev.petr@gmail.com
[3] Учреждение Российской Академии Наук Институт Прикладной Физики РАН и Учреждение Российской Академии Наук Институт Химии Высокочистых Веществ РАН, Нижний Новгород, Россия, pgsen@rambler.ru
[4] АНО «Технопарк при ИОФАН», Москва, Россия, vkalin@kapella.gpi.ru;
[5] Leibniz Institute for Crystal Growth, Max-Born-Str.2, 12555 Berlin, Germany, nikolay.abrosimov@ikz-berlin.de
[6] VITCON Projektconsult GmbH, Dornblutweg 5, D-07743 Jena, Germany, pohl.vitcon@googlemail.com
[7] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany
[8] 1. Physikalisches Institut, Universitat Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart, lassmann@pi1.physik.uni-stuttgart.de; dressel@pi1.physik.uni-stuttgart.de

Ключевые слова: изотопический кремний, примесная мода, терагерцовая спектроскопия

С целью исследования влияния изотопического состава на характеристики наиболее низкочастотной (29 см$^{-1}$) примесной кислородной моды (колебание комплекса Si-O-Si) в кремнии выполнены первые детальные измерения резонансного поглощения в натуральном (^{nat}Si) и в изотопно-обогащённых (^{28}Si, ^{30}Si) образцах. Измерения выполнены с применением терагерцового спектрометра на лампах обратной волны в диапазоне температур от 5 К до 30 К; измеряемыми параметрами являлись спектры коэффициента пропускания (см. Рис.1). При температуре 5.5 К резонансное поглощение наблюдается на частотах 29.22±0.003 см$^{-1}$, 29.24±0.003 см$^{-1}$ и 28.82±0.006 см$^{-1}$ в ^{nat}Si, ^{28}Si и ^{30}Si, соответственно. Установлено, что форма линий поглощения во всех образцах

является лорентцевой и не содержит «тонкой структуры». Показано, что примесная мода не может быть связана с динамикой изолированной квазимолекулы Si_2O, и что в её формирование должны быть вовлечены атомы кремния из третьей или более отдалённой координационной сферы относительно атомов кислорода.

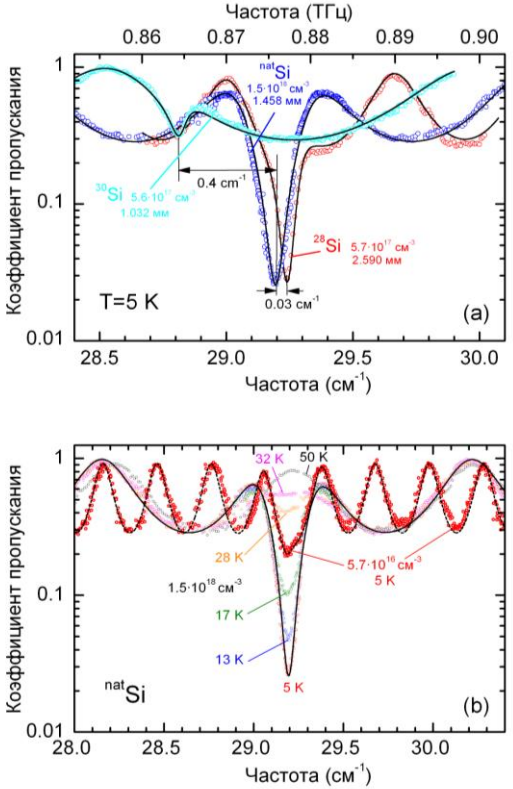


Рис. 1. Терагерцовые спектры коэффициента пропускания плоскопараллельных образцов натурального и моноизотопного кремния, измеренные при различных температурах. Осцилляции в спектрах связаны с интерференцией излучения внутри плоско-параллельного образца. Линии поглощения видны в виде провалов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И Y-Ba-Cu-O

Журавлёва А.С., Рабинович, К.С., Самойленко Л.Л., Шнейдер А.Г.

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074
zhuravlyova-alina@yandex.ru, katasha91@gmail.com, nanoleonid@mail.ru, aleksandr_shneid@mail.ru

Ключевые слова: сверхпроводимость, УНМ « Таунит», примесь, суперпарамагнетизм, ферромагнетизм

Изучение свойств сверхпроводящих композитов является интенсивно развивающейся областью физики твердого тела. В этой связи особый интерес представляет изучение кооперативных явлений в сверхпроводящих композитах с наноразмерными частицами элементов переходной группы железа (3*d*-центры) [1]. Их взаимодействия между собой, с дефектами и атомами основной решетки во многом определяют физические процессы, протекающие в твердых телах.

В работе [2] нами был изучен углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит». Вещественный анализ материала на спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия) показал, что максимальная концентрация примесей у никеля составляет 0.7%. Понятно, что повышенное содержание никеля обусловлено использованием последнего в качестве катализатора при синтезе материала [3]. Также были изучены магнитные характеристики на вибрационном магнетометре. Проведенные исследования позволили сделать следующий вывод. В УНМ «Таунит» присутствуют два типа магнитных примесей: ферро- и суперпарамагнитные, за которые ответственны наночастицы примесного никеля.

Цель данной работы состояла в разработке методики синтеза композита и изучении влияния наночастиц никеля на обменное взаимодействие сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_y$.

Были приготовлены образцы $YBa_2Cu_3O_y$ (1г.) с различным содержанием УНМ «Таунит»: 10мг., 25 мг., 50 мг., 200 мг., 500 мг.. «Таунит» добавлялся в шихту как перед, так и после отжига основной фазы. Обнаружено, что содержание «Таунита» больше 200 мг. является критическим, которое полностью подавляет сверхпроводящие свойства материала.

В образцах, имеющих сверхпроводящий переход, обнаружены фазы CuO и Y-Ba-Cu-O с содержанием кислорода 6.7-7.0, что является подтверждением влияния допирования кислорода на сверхпроводимость [4]. По результатам рентгенофазового анализа можно с уверенностью сказать, что углерод, который является основной составляющей «Таунита», полностью выгорает во время синтеза образцов, так как его пиков обнаружено не было. По нашим предположениям при отжиге остается никель, который и ответственен за изменение свойств материала. Однако никель по данным рентгенофазового ана-

лиза не был обнаружен, что может свидетельствовать о его слишком малом содержании или металлическом никеле, который не встраивается в кристаллическую решетку основных фаз и поэтому не меняет её параметров. Вероятно, никель является отдельной фазой, неравномерно распределенной по образцу и создающей локальное магнитное поле, изменяющее обменное взаимодействие.

При рассмотрении полевых зависимостей гранулированные ВТСП, получаемые стандартной методикой твердофазного синтеза, упрощенно рассматривают как состоящую из двух подсистем: ВТСП гранул и межгранульных границ, что собственно проявляется в результатах измерений [5]. В нашем случае при добавлении нано-Ni в сверхпроводник в нем возникают новые характеристики, например, дополнительный магниторезистивной эффект.

Таким образом, в данной работе разработана методика синтеза композитного материала; изучена система [Y-Ba-Cu-O]+[Ni] при различных концентрациях нанодобавок; установлено, что $YBa_2Cu_3O_y$ соответствует своей структуре, углерод полностью выгорает, а никель входит в состав шихты, образуя магнитные центры, которые участвуют в обменном взаимодействии, приводя к значительному магниторезистивному эффекту.

Литература

1. Б.П. Попов Примесный магнетизм и сверхпроводимость в системе 3d-центров - Научно-технические ведомости СПбГПУ, 2005, вып.1, С.99-109.
2. А.С. Журавлева, А.Г. Шнейдер, С.С. Колесников Ферромагнетизм и суперпарамагнетизм углеродного наноматериала «Таунит» - Вестник ИрГТУ, 2011, №10 (57), С.271-275.
3. С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. Углеродныенаноматериалы. Производство, свойства, применение - М.: Машиностроение, 2008.
4. О.А. Мартынова. Модификация зонного спектра ВТСП-соединений под действием легирования и влияние его параметров на значение критической температуры - Санкт-Петербург, 2008, с. 308.
5. А.А. Дубровский. Экспериментальное исследование магниторезистивного эффекта в композитах на основе ВТСП – 2008.

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ti (IV)

Забияка И.Ю., Телятников Е.Д., Пустовая Л.Е.

Россия, Донской государственный технический университет
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина 1
zabiyakaigor@gmail.com, telatnikov@bk.ru, lapus1@yandex.ru

Ключевые слова: DFT-моделирование, аквакомплексы d-элементов, наноразмерные прекурсоры

Широко востребованные в науке и технике наноразмерные порошки прекурсоров оксидных фаз чаще всего получают низкотемпературными методами. Наиболее востребована золь-гель технология, так как она позволяет управлять размером частиц, их морфологией и составом. Однако, механизмы формирования таких материалов изучены фрагментарно, общие закономерности не выявлены. В связи с этим является актуальным моделирование процессов формирования исходных полифункциональных матриц и разработка корректной методики сравнения их устойчивости, что позволит сформировать общие теоретические представления о закономерностях протекания таких процессов и целенаправленно ими управлять для получения материалов с заранее заданным набором свойств.

Для достижения поставленной цели методом теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим потенциалом B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311+G* с использованием программного пакета Gaussian-98 [1, 2] были проведены квантово-химические расчеты, позволившие определить энергетически оптимальные формы (структуры) на примере аквагидроксокомплексов титана с использованием двух подходов, и определен наиболее корректный.

Традиционно устойчивость комплексных соединений анализируют, используя соответствующие уравнения реакций, но поскольку возможны несколько вариантов их написания, то необходимо определить наиболее оптимальный путем сравнения данных, полученных с помощью теоретических расчетов и эксперимента.

Проведено сравнение экспериментальных [3,4]: $I^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- > F^- > OH^-$ и полученных расчетных данных по устойчивости двух-замещенных октаэдрических комплексов титана (IV) по уравнениям:

1-вариант: $[Ti(OH_2)_6]^{4+} + 2\,L^- \leftrightarrow [Ti(OH_2)_4(L)_2]^{2+} + 2\,H_2O$

2-вариант $[Ti(OH_2)_6]^{4+} + 2\,L^- \leftrightarrow [Ti(OH_2)_4(L)_2]^{2+} * 2\,H_2O$

3-вариант: $\{\,[Ti(OH_2)_6]^{4+}(L^-)_2\,\}^{2+} \leftrightarrow [Ti(OH_2)_4(L)_2]^{2+} * 2\,H_2O.$

За нулевую точку отсчета принята энергия гексоаквакомплекса титана. Результаты расчетов показали, что только третий вариант методики дает хорошее согласование с экспериментом, позволив установить получить ряд ус-

тойчивости двухзамещенных аквакомплексов титана (IV) $[Ti(OH_2)_4X_2]^{2+}*2H_2O$, где X= NO_3^-, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, Br^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, F^-, OH^-:

$NO_3^- >> H_2O >> PO_4^{3-} > CH_3COO^- > Br^- > Cl^- > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > F^- > OH^-$.

Также установлено, что при изменении количества лигандов в октаэдрическом комплексе ряд устойчивости претерпевает изменения. Тоже отмечено и при смене центрального атома.

Так, для двухзамещенных аквакомплексов циркония (IV) $[Zr(OH_2)_4X_2]^{2+}*2H_2O$, где X= NO_3^-, H_2O, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, OH^-, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, Br^-, Cl^-, F^- , ряд устойчивости выглядит уже следующим образом:

$NO_3^- >> H_2O >> PO_4^{3-} > CH_3COO^- > OH^- > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} Br^- > Cl^- > F^-$.

Таким образом, получив расчетным путем все возможные варианты аквакомплексов с различным количеством лигандов-заместителей, можно целенаправленно управлять процессами синтеза прекурсоров титана и циркония, выбирая наиболее химически активный исходный комплекс, среду протекания реакции и хелатные агенты [5,6].

Литература

1. J. B. Foresman and E. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pittsburg, Gaussian, Inc., 1996, 302 p.
2. M. J. Frisch, G. W. Trucks, at all, Gaussian 98 (Revision A.9), Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
3. К.А. Большаков и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов – Под редакцией К.А. Большакова – М.: «Высшая школа», 1976 – Часть 2, с. 305
4. А.А. Нестеров, Л.Е. Пустовая Введение в теорию и практику синтеза оксидных фаз - Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2008, С. 192
5. Л.Е. Пустовая, А.А. Нестеров, В.В. Криков, Е.Н. Евстифеев Влияние параметров синтеза порошков фаз состава Pbx(Bi0,5Me0,5)1-xTiO3 (Me = Na, K) на электрофизические свойства пьезокерамики на их основе / Все материалы. Энциклопедический справочник. Изд.: ООО «Наука и технологии», г. Москва. 2011. №4
6. Чебанова Е.В., Кабиров Ю.В., Л.Е. Пустовая, Куприянов М.Ф. Влияние условий синтеза на структуру $PbTiO_3$ / Неорганические материалы. – 2006. – Т. 43., №4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АФФИННЫХ САЙТОВ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ

Захарова М.А., Полякова И.В., Грошикова А.Р., Писарев О.А., Панарин Е.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)
199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31
zakharova.marg@yandex.ru, pol_irina_val@list.ru, groshikova@hq.macro.ru, chrom79@yandex.ru, imc@hq.macro.ru

Ключевые слова: молекулярный импринтинг, молекулярная память, шаблон

Молекулярный импринтинг – это технология синтеза молекулярно импринтированных (анг. *imprint* – отпечаток) полимерных сорбентов (МИПов) со свойствами искусственных рецепторов. Функционализация МИПов осуществляется на наноструктурном уровне и схематически может быть представлена как трехстадийный процесс (рис. 1).

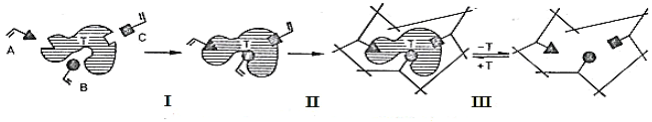


Рис. 1. Схема получение молекулярно импринтированной полимерной матрицы из смеси мономеров: A, B, C – функциональные мономеры; T – темплат целевого БАВ

На первой стадии (I) осуществляются взаимодействия мономеров с темплатом (англ. *template* – шаблон) (T) с образованием ассоциата предполимеризационного комплекса «темплат-функциональный мономер». На второй стадии (II) при введении сшивающего агента происходит фиксация комплекса в формирующейся трехмерной структуре полимерной сетки. Последняя стадия (III) – удаление темплата из полимера. По окончании процесса синтеза полимер представляет собой матрицу, в структуре которой присутствуют трехмерные молекулярные отпечатки (микропоры), которые по форме, размеру, расстоянию между зарядами идентичны (комплементарны) молекуле шаблонного соединения и способны повторно высокоспецифично связывать эту молекулу среди множества других. Таким образом, молекулярный импринтинг позволяет создавать искусственные рецепторы для широкого диапазона органических молекул, в том числе не обладающих своими природными рецепторами.

Как правило, в матрице МИПов формируются энергетически гетерогенные сайты связывания. Проблемы с однородностью полимерной сетки могут быть частично решены путем модификации и оптимизации физико-химических условий синтеза, соотношения сомономеров и Т, кросс-сшивателя и сомономеров, растворителя и инициатора реакции сополимеризации. Необходимо отметить, что полностью избегнуть этих проблем практически невозможно, и, следовательно, сорбция целевых молекул на МИПах всегда осуществляется при взаимовлиянии специфичного (аффинного) и неспецифичного связывания. Тем не менее, оптимизируя физико-химические условия сорбции, можно добиться превалирования вклада специфичного связывания в сорбцию целевых молекул МИПами. Одновременно, исследование сорбции целевых молекул на МИПах позволяет интерпретировать механизмы аффинного связывания в биосистемах.

Для селективной сорбции глюкозы из многокомпонентных биологических растворов были синтезированы и исследованы сетчатые полимеры на основе диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), импринтированные молекулами глюкозы, – глМИПы. Особенности механизмов связывания и распределения глюкозы в полимерных сетках глМИПов были изучены путем анализа равновесных изотерм и термодинамических функций сорбции.

Механизмы неспецифичного связывания углевода с полимером на основе ДМЭГ исследовались при сорбции на контрольном полимере (КП), являющемся нефункционализированным аналогом глМИПов. Было установлено влияние физико-химических условий среды на соотношение вкладов водородных связей и гидрофобных взаимодействий в сорбцию глюкозы на КП. При сорбции на глМИПах наблюдалось изменение основных параметров и термодинамических функций сорбции глюкозы. Для количественной оценки соотношения вкладов специфичного и неспецифичного связывания глюкозы с глМИПами был рассчитан импринтинг фактор и определен сорбент с наиболее выраженными свойствами искусственного рецептора к углеводу.

Показано, что аффинное связывание превалирует при физико-химических условиях сорбционной среды близких к условиям синтеза глМИПов, при которых осуществлялась наноструктурная функционализация полимерной сетки искусственного рецептора глюкозы.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДОВ Ti И Zr ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Звягинцева Е.С., Шинкевич Е.В., Роот Л.О.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
genja_zwjan@mail.ru; genchem@mail.ru

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, диоксид титана, диоксид циркония, нитриды, горение, синтез сжиганием, продукты сгорания, нитридсодержащие керамические материалы

В последнее время наблюдается рост производства технической керамики, применение которой находит все большее распространение в различных областях техники и промышленности. Преимуществами керамических материалов являются высокие показатели твердости, износостойкости, диэлектрические и другие свойства. Синтез нитрида алюминия при горении нанопорошка (НП) алюминия изучен достаточно подробно [1]. Керамика на основе нитридов титана и циркония представляет значительный интерес для решения ряда проблем современного материаловедения из-за сочетания у нитридов особых свойств. Нитрид титана – вещество, относящееся к сверхтвердым материалам. Нитриды титана и циркония являются термостойкими веществами и имеют перспективы применения в составе материалов для обработки металлических сплавов, в электротехнике и микроэлектронике.

Целью данной работы являлось установление выходов нитридов титана и циркония при горении смесей нанопорошка алюминия с диоксидами данных элементов.

Одним из наиболее перспективных методов получения керамических материалов является синтез сжиганием [2]. Для получения нитридсодержащих материалов в работе были исследованы продукты сгорания смесей НП Al (среднеповерхностный размер частиц 90 нм) с порошками TiO_2 и ZrO_2 (марка осч). НП Al был получен с помощью электрического взрыва проводников [3]. Содержание TiO_2 и ZrO_2 в образцах составляло от 10 до 70 мас. %. Сжигание исследуемых смесей проводили в открытом реакторе, заполненном воздухом. Продукты сгорания были подвергнуты рентгенофазовому анализу (РФА).

Согласно результатам РФА продуктов сгорания смеси НП Al с TiO_2 нитрид алюминия в продуктах сгорания не обнаружен. При этом, с увеличением содержания НП Al в исходной смеси происходило увеличение содержания TiN в продуктах (рис. 1), достигая максимума для исходной смеси, содержащей 57 мас. % НП Al, с последующим уменьшением содержания TiN.

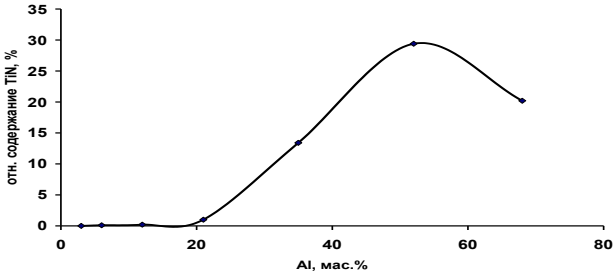


Рис. 1. Зависимость относительного содержания TiN в продуктах сгорания от количества НП алюминия, введенного в исходную смесь

Состав продуктов сгорания НП Al с ZrO_2 изменялся следующим образом: ZrN обнаружен в образцах с содержанием более 20 мас. % НП Al. Содержание ZrN достигает максимального значения для исходной смеси, содержащей 44 мас. % НП Al (рис. 2). Дальнейшее увеличение содержания НП Al, снижает содержание ZrN в продуктах сгорания.

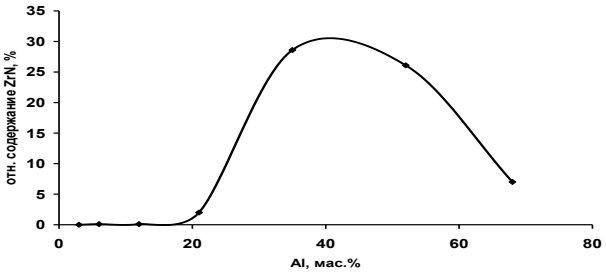


Рис. 2. Зависимость относительного содержания ZrN в продуктах сгорания от количества НП алюминия, введенного в исходную смесь

Таким образом, экспериментально установлено, что при горении в воздухе смесей НП алюминия с TiO_2 и ZrO_2 образуются нитриды данных элементов в качестве отдельных кристаллических фаз. Максимальный выход нитридов наблюдается в продуктах сгорания смесей, содержащих 45-55 мас. % НП алюминия. При этом выход нитридов достигает 30-35%.

Литература

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 154 с.
2. Химия синтеза сжиганием. Ред. М.Коидзуми. Пер. с японск., М.: Мир, 1998. 247 с.
3. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. Томск: Изд-во Том. ун-та. 2005. 148 с.

МАКРООРГАНИЗОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

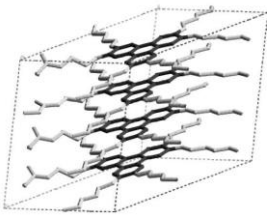
Земцова М.А., Мерекалов А.С., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
119991 Москва, Ленинский пр-т 29
Zemtsova@ips.ac.ru

Ключевые слова: дискотические жидкие кристаллы, самоорганизация, колончатая структура

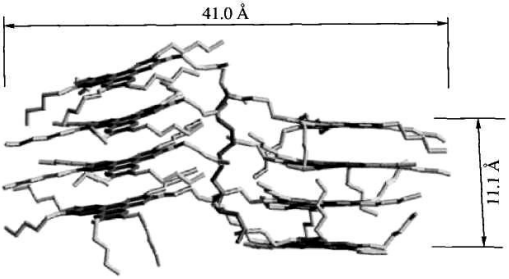
Дискотические жидкие кристаллы (ДЖК) - наноструктурированные вещества, часто представляют собой дискообразное ароматическое ядро, имеющее от 3-12 заместителей насыщенных алкильных цепей. Основной особенностью данных веществ является способность к спонтанной колончатой самоорганизации, связанной с π внутримолекулярными взаимодействиями, что обуславливает потенциальное применение ДЖК в оптоэлектронике. Особенности электрооптических и проводящих свойств ДЖК наиболее ярко проявляются в организованных слоях. Получение макроорганизованных пленок таких систем и исследование их свойств является основной задачей текущей работы.

В качестве начального объекта исследования использовался низкомолекулярный 2,3,6,7,10,11 – гексапентилокситрифенилен (H5T) [1].



Исследование процесса ориентации проводилось на стеклянных подложках. Используя силаны и силоксаны в качестве ориентантов, разные термические режимы обработки и время выдерживания, определено оптимальное соотношение параметров, позволяющих получить организованные структуры ДЖК в мезофазе. Согласно модельном расчетам и данным рентгеноструктурного анализа, соединение образует колонки, состоящие из дисков с размерами 3,5 Å и расстояниями между центрами ядер 17,3 Å.

Возможность использования уникальных свойств ДЖК при комнатной температуре реализуется через применение полимерных систем, содержащих дискотические мезогены. Используя методы свободно-радикальной и живой радикальной полимеризации с переносом атома осуществлен синтез гомо- и блок- соолигомеров, содержащих в своем составе звенья 3,6,7,10,11 – пентапентилокси – 3-(3-акрилоилпропилокси) трифенилена в соответствии с методикой [2]. Полученные олигомеры способны к образованию псевдоколончатых структур. Наличие необходимой структуры веществ подтверждено данными ЯМР и ДСК. На рис. 1 представлена модель организации олигомера, содержащего 8 дискотических мономерных звеньев [3].



Изучение способности организации олигомеров и соолигомеров проводилось на предварительно очищенных стеклянных подложках. Кроме того, для полимерных пленок изучалось влияние магнитного поля на процесс ориентации. Исследование способности веществ к самоорганизации, наблюдение и характеризация полученных текстур осуществлялись методом оптической поляризационной микроскопии в закрытых ячейках толщиной несколько микрон. Изучение морфологии поверхности образцов проводилось на открытых ячейках с помощью атомно-силового и растрового электронного микроскопов. Также для исследуемых систем определена температурная зависимость удельной проводимости, характеристические значения которой соответствуют недопированным жидкокристаллическим системам трифениленового ряда и относят их к полупроводникам.

Литература

1. Schuhmacher Peter. Photoleitfähige diskotische Flüssigkristalle: von niedermolekularen modellsystemen zu polymeren Netzwerken. Dissertation zur Erlangung des Grades “Doktor der Naturwissenschaften”, Mainz, 1995
2. Otmakhova O.A., Kuptsov S.A., Talroze R.V., Patten T.E. Macromolecules 2003, 36, 3432.
3. Мерекалова Н.Д., Мерекалов А.С., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В. Высокомолекулярные соединения 2007, т.49 №11, с.1-8

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ НАНОЛИПОСОМАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Земцова М.А., Шубенкова Е.Г.

ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», 644050, г. Омск, пр. Мира, 11
cameg07@mail.ru

Ключевые слова: экстракция, извлечение биологически активных веществ, ультразвук, липосомальные структуры

Совершенствование регулируемости и направленности действия биологически активных и лекарственных веществ является основным направлением в развитии современной фармацевтической технологии. Липосомы, как наноконтейнеры для биологически активных и лекарственных веществ, все более широко применяются в фармакологии и лечебной косметологии. Сходство липосом с природными мембранами клеток по химическому составу, дает им преимущества перед другими носителями лекарств и биологически активных веществ, т.к. при правильном подборе компонентов липосом их введение в организм не вызывает негативных реакций.

Из большого разнообразия источников биологически активных веществ (БАВ), самыми уникальными являются - лекарственные растения, применяющихся как для профилактики, так и для лечения различных заболеваний организма человека. На современном фармацевтическом рынке широко представлен ассортимент лекарственных и косметических средств на растительной основе. Таким образом, актуальными остаются вопросы извлечения БАВ из природного сырья.

Основной стадией получения препаратов природных соединений является экстрагирование из сырья [1, 2]. Несмотря на разнообразие методов экстракции, наиболее эффективными для извлечения биологически активных веществ из природного сырья на наш взгляд являются: ультразвуковая экстракция; двухфазная экстракция; ультразвуковая двухфазная экстракция. Каждый из этих способов обладает своими достоинствами и недостатками, которые необходимо учитывать.

Ультразвуковое экстрагирование (экстракция) - позволяет получать химически чистые экстракты биологически активных веществ из природного сырья растительного или животного происхождения.

Ультразвук ускоряет процесс экстрагирования и обеспечивает более полное извлечение нужных веществ за счет разрушения клеточных структур. На выход БАВ влияют интенсивность и продолжительность ультразвукового облучения, температура экстрагента, соотношение сырья и экстрагента. Ультразвуковое экстрагирование - современный, высокоэффективный, экономически выгодный, высокопроизводительный, экологически чистый технологиче-

ский процесс. Однако действие ультразвуковых волн на БАВ весьма специфично, следовательно, их применяют с некоторыми ограничениями.

В последнее время особенно актуальна разработка малоотходных технологий, позволяющая максимально извлечь из природного сырья комплекс биологически активных веществ (БАВ) как липофильного так и гидрофильного характера за один технологический цикл. Этому способствует применение в качестве экстрагента двухфазной системы растворителей с различной полярностью.

Одно из перспективных направлений интенсификации двухфазной экстракции - использование звуковых колебаний различной частоты. Под их воздействием наблюдается ускорение процесса во времени, увеличение, по сравнению с другими способами экстрагирования, выхода биологически активных веществ, а также измельчение частиц двухфазной системы. Ультразвук широко используется в современной биологии и медицине, однако, механизм процесса экстракции в ультразвуковом поле исследован недостаточно и не выявлены с достаточной достоверностью факторы, обусловливающие интенсификацию процесса [3].

Несмотря на разнообразие способов повышения эффективности экстракции, а также бурное развитие современных технологий, направленных на оптимизацию процессов извлечения БАВ из растительного сырья, многие вопросы остаются открытыми. Таким образом, исследования в области разработки высокоэффективных методик и оптимизации процесса экстрагирования БАВ из природного сырья достаточно актуальны.

Проводимая работа направлена на изучение возможностей получения нанолипосомальных композиций на основе экстрактов БАВ из доступного и недорогого природного сырья (донных отложений, смол, отходов нефте- и деревоперерабатывающей промышленности, сельского хозяйства), с целью их дальнейшего применения в медицинских, фармакологических, лечебно-косметических целях и ветеринарии.

Литература

1. Носенко М.А. Подбор реагентов для экстракции биологически активных веществ из лекарственных трав//Материалы IV-ой международной научно-практической конференции «Здоровье и образование в XXI веке». - М., 2003. - С.460-461.
2. Двухфазная экстракция в получении лекарственных и косметических средств. / В. А. Вайнштейн, И. Е. Каухова. - СПб.: Проспект Науки, 2010. - 104 с. - ISBN 978-5-903090-38-9
3. www.grumextract.ru/noga.shtml

ТРЕХФАЗНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В СИСТЕМАХ Ti(Zr)-Ir-Ru

Зырянов А.М., Луцык В.И., Воробьева В.П.

Институт физического материаловедения СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия
vluts@pres.bscnet.ru

Ключевые слова: титан, цирконий, иридий, рутений, смена типа трехфазной реакции

При изучении частичной системы Ru-ZrRu-ZrIr-Ir смена реакции $L+ZrIr_3 \rightarrow ZrIr_2$ на $L \rightarrow ZrIr_3+ZrIr_2$ зафиксирована по пограничной кривой, соединяющей бинарную перитектику с точкой расплава, участвующего в четырехфазной реакции $L+ZrIr_2=ZrIr_3+ZrRu_2$ [1, с. 470-476]. Причину ее усматривают в скрещивании траекторий жидкой и твердой фаз. Отмечена также смена реакции $L \rightarrow (ZrRu_2\text{-}ZrIr_2)+ZrRu_2$ на $L+(ZrRu_2\text{-}ZrIr_2) \rightarrow ZrRu_2$, где фаза ($ZrRu_2$-$ZrIr_2$) представляет собой непрерывные ряды твердых растворов. Эта трехфазная трансформация не имеет геометрических оснований для прогнозирования.

Более подробный анализ трехфазных областей в системах Zr-Ir-Ru и Ti-Ir-Ru получен при помощи компьютерных моделей их фазовых диаграмм [2-4].

Система Ti-Ir-Ru подобна циркониевой. Компьютерная модель ее T-x-y диаграммы состоит из 75-ти поверхностей и 32-х фазовых областей (рис. 1) [5]. Для обнаруженного ранее экспериментально изменения реакции $L \rightarrow TiIr_3+Ru$ на перитектическую $L+TiIr_3 \rightarrow Ru$ [1, с. 477-483] определены температурные и концентрационные границы эвтектического и перитектического фрагментов.

Выявлены эффекты смены типа фазовых превращений еще в двух трехфазных областях с расплавом: с $L+Ti_3Ir \rightarrow$(TiIr-TiRu) на $L \rightarrow Ti_3Ir+$(TiIr-TiRu) и с $L+Ti \rightarrow$(TiIr-TiRu) на $L \rightarrow Ti+$(TiIr-TiRu). В остальных пяти трехфазных областях с расплавом смена типа фазовой реакции не зафиксирована. В областях $L+Ir+TiIr_3$, $L+Ti+Ti_3Ir$ и L+Ir+Ru происходят только перитектические реакции $L+Ir \rightarrow TiIr_3$, $L+Ti \rightarrow Ti_3Ir$ и $L+Ir \rightarrow Ru$, соответственно, а в $L+TiIr_3+$(TiIr-TiRu) и L+Ru+(TiIr-TiRu) – только эвтектические реакции $L \rightarrow TiIr_3+$(TiIr-TiRu) и $L \rightarrow Ru+$(TiIr-TiRu).

Смена типа реакции имеет место и во всех трех субсолидусных трехфазных областях. Реакция $Ti+Ti_3Ir \rightarrow$(TiIr-TiRu) сменяется реакцией $Ti_3Ir \rightarrow Ti+$(TiIr-TiRu). Область $Ir+Ru+TiIr_3$ разбивается тремя поверхностями двухфазных реакций на 4 фрагмента, в которых динамика масс материальных точек соответствует фазовым реакциям $Ir+TiIr_3 \rightarrow Ru$, $Ir \rightarrow Ru+TiIr_3$, $Ir+Ru \rightarrow TiIr_3$, $Ru \rightarrow Ir+TiIr_3$. Область $Ru+TiIr_3+$(TiIr-TiRu) обладает тремя пара-

ми поверхностей двухфазных реакций $\Delta m_{Ru}=0$, $\Delta m_{TiIr3}=0$ и $\Delta m_{(TiIr\text{-}TiRu)}=0$, которые разбивают ее на 6 фрагментов, так что в трех из них выполняются эвтектоидные реакции, а между ними – перитектоидные.

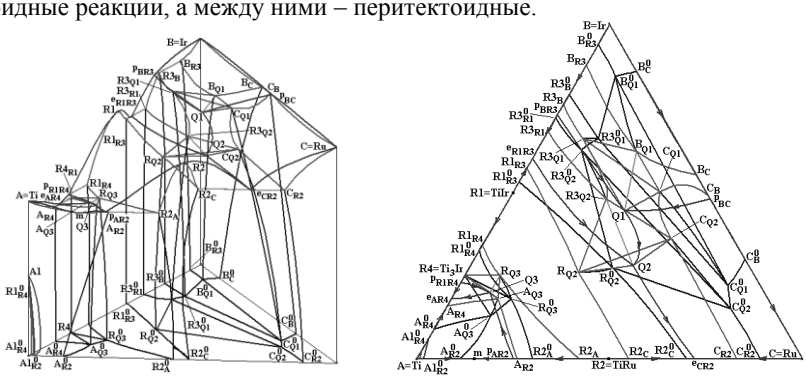


Рис. 1. T-x-y диаграмма Ti-Ir-Ru с соединениями R1=TiIr, R2=TiRu (R1 и R2 образуют непрерывный твердый раствор R), R3=$TiIr_3$, R4=Ti_3Ir

Компьютерная модель T-x-y диаграммы позволяет фиксировать явления смены типа трехфазного превращения, определять их температурные и концентрационные границы, строить соответствующие поверхности двухфазных превращений. Следы от сечений этих поверхностей отображаются на изотермах и изоплетах.

Литература

1. Еременко В.Н. Избранные труды. Воспоминания. К 100-летию со дня рождения. К.: Наукова думка, 2011. 664 с.
2. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M. Contradictions between 3-phase region eutectical and peritectical fragments borders determination methods in monographs by A. Prince and D. Petrov //Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. Vol. 15. No. 2, 3. P. 174-178.
3. Луцык В.И., Зеленая А.Э., Зырянов А.М. Компьютерное моделирование тройных изобарных систем с расслоением расплава Au-Rh //Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 194-198.
4. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Specific Features of the Crystallization of Melts in Systems with a Transition from Syntectic Equilibrium to Monotectic Equilibrium //Crystallography Reports. 2009. V. 54. No 7. P. 1300–1307.
5. Луцык В.И., Воробьева В.П. Исследование условий смены типа трехфазного превращения в системе Ti-Ir-Ru //Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 191-197.

ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Иваничок Н.Я., Остафийчук Б.К., Будзуляк И.М., Лисовский Р.П.

Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина
nashata@ukr.net, bo@pu.if.ua, ivan-budzulyak@rambler.ru, lesrom@rambler.ru

Ключевые слова: пористый углеродный материал, идеально поляризуемый электрод, гибридные суперконденсаторы

Пористый углеродный материал (ПУМ) является перспективным материалом в качестве идеально поляризуемого электрода гибридных суперконденсаторов (ГСК). Весьма важной является проблема управления термохимическими процессами, которые сопровождаются образованием пор, что приобретает особую актуальность при получении ПУМ, для которых важна не только величина удельной поверхности, но и распределение пор по размерам.

Нами исследована пористая структура углеродного материала, полученного из растительного сырья (абрикосовые косточки) методом гидротермальной карбонизации исходного сырья при температуре 1073 К при давлении водяного пара $(12\div15)\cdot10^5$ Па (образец *ПУМ-1*) с ее последующей термической модификацией в течении 3 ч при температуре 673 К ± 3 К (образец *ПУМ-2*).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов *ПУМ-1* и *ПУМ-2*. Они относятся к изотермам II типа по классификации ЮПАК [1]. На изотерме образца *ПУМ-2* проявляется гистерезис, который обычно связывают с порами, имеющие форму разреза. Петля гистерезиса приближается к точке относительного давления $P/P_0 \approx 0{,}42$. Предполагается, что если это отношение $P/P_0 \geq 0{,}3$, то в исследуемом материале преобладают микропоры. Напротив, анализ изотермы образца *ПУМ-1* указывает на то, что вклад в удельную площадь поверхности (S) и общий объем пор (V_Σ) вносят только микропоры (S_m, V_m). Термическая модификация (*ПУМ-2*) способствует образованию микропор диаметром ~ 1,25 нм и пор диаметром ~ 4 нм (рис. 2). Анализ изотерм сорбции дал возможность определить характеристики пористой структуры углеродных материалов (табл. 1).

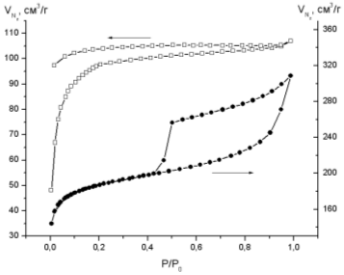


Рис. 1. Изотермы сорбции азота (77 К) для *ПУМ-1* (-□-) и *ПУМ-2* (-●-)

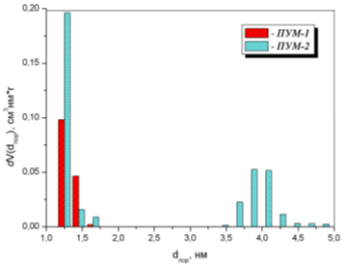


Рис. 2. Распределение микропор по размерам (метод DFT)

Таблица 1. Параметры пористой системы образцов *ПУМ-1*и *ПУМ-2*

Параметры	S, $м^2/г$	S_m, $м^2/г$	V_Σ, $см^3/г$	V_m, $см^3/г$	V_m/V_Σ, %	d, нм
ПУМ-1	361	318	0,166	0,127	76,5	1,84
ПУМ-2	673	413	0,477	0,173	36,3	2,84

Исследовались физико-химические свойства ГСК сформированных из *ПУМ-2* (идеально поляризуемый отрицательный электрод) и $LiMn_2O_4$ (фарадеевский положительный электрод) в 0,5 М водных электролитах Li_2SO_4, Na_2SO_4 и K_2SO_4.

Как видно из рис. 3 на разрядных ветвях потенциодинамических кривых для трех ГСК наблюдается пик, величина которого определяет количество перенесенного заряда, затрачиваемого на протекание электрохимической реакции (для системы на основе 0,5 М водного раствора Li_2SO_4 q = 8,67 Кл, а для систем на основе К и Na-содержащих электролита в 2 раза меньше).

Ячейка ГСК показывает циклируемость с наклонным профилем напряжения при ее среднем значении около 1,3 В (рис. 4). Максимальное рабочее напряжение для ГСК составляет 1,8 В, что превышает значение напряжения для любой известной водной системы. Как следствие, удельная энергия исследуемых ГСК увеличивается и составляет ~ 10-15 Вт·ч/кг, что в 3-5 раз превышает соответствующие значения для симметричной ячейки, сформированной на основе ПУМ.

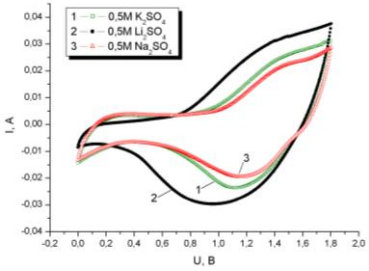


Рис. 3. Потенциодинамические кривые для системы *ПУМ-2*/$LiMn_2O_4$ при скорости сканирования 2 мВ/с

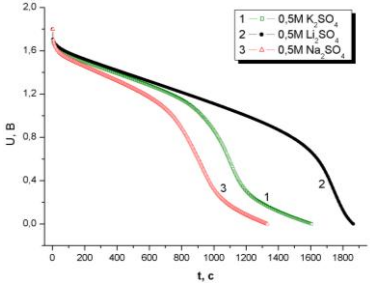


Рис. 4. Разрядные кривые для ГСК системы *ПУМ-2*/$LiMn_2O_4$ при токе разряда 10 мА

Литература

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984.

СИНТЕЗ ТРЕХМЕРНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ДЕНДРИТНЫХ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АМОРФНЫХ ПОЛИАЛЮМОСИЛИКАТОВ

Иванов А.А., Мамаев А.И.

ООО «Сибспарк», г. Томск, пр. Академический 8/8, оф. 18
alexchemtsu@rambler.ru, aim1953@yandex.ru

Ключевые слова: композиционные наноматериалы, полифункциональные керамические покрытия, полимерные композиты

В последнее время активно развивается новая область химии, связанная с синтезом трёхмерных сверхразветвлённых макромолекул, имеющих дендритные надмолекулярные структуры (ДНС) — прекурсоры полифункциональных материалов. Одна микроструктура не может определить свойства материала (физического тела), состоящего из макромолекул. Формирование заданных свойств материалов в процессе управляемого химического синтеза является решающим, ибо на стадии синтеза закладываются наноразмерные, фазовые, структурные и другие особенности, определяющие физические, механические, химические и эксплуатационные свойства материалов. Формирование сверхразветвленных дендритных структур аморфных гомогенных, высоко чистых полиалюмосиликатов нужной стехиометрии с заданной микроструктурой является оригинальным подходом для создания полифункциональных материалов нового поколения.

Создание последних осуществляли в два этапа: сначала выбрали прекурсоры, затем использовали методы, позволяющие в процессе превращений прекурсоров получить наноразмерные структурные единицы фазы заданной стехиометрии. В результате разработан вариант золь-гель метода, который включает процесс трехмерной поликонденсации гель-прекурсора посредством сшивания металлооксомакромолекул в растворах (химически контролируемая поликонденсация).

В качестве прекурсоров в золь-гель процессах использовали мономерные или полимерные соединения, а также прекомпозиты для технологической переработки в конечные продукты. Преимуществом использования выбранных прекурсоров является возможность создания нанокомпозитов широкого спектра: наноразмерных волокон, керамоматричных композитов, керамических связующих и др.

Выбор прекурсоров для синтеза сверхразветвленных дендритных надмолекулярных структур аморфных полиалюмосиликатов основан на разработанной нами структурно-химической концепции межмолекулярных взаимодействий и расчете соответствующих геометрических параметров структурных единиц. Т.о., структурно-химическая концепция позволяет скорелировать *a priori* создаваемую надмолекулярную структуру с активность прекурсоров в рамках разработанного нами варианта золь-гель процесса.

ДНС придают полимерным материалам контролируемые свойства, поскольку процесс их формирования сопровождается ростом трехмерных ветвлений. Вместе с ростом молекулярной массы (ММ) изменяются форма и жесткость макромолекул, что сопровождается изменением физико-химических свойств тел, состоящих из ДНС: фазовое состояние, вязкость, растворимость, плотность и др.

Размеры и конформационные состояния ДНС рассчитаны методом компьютерного моделирования (рис. 1).

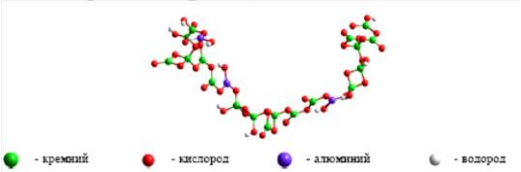


Рис. 1. Ветвь, образуемая пространственным сегментом

Поскольку рост ответвлений во всех направлениях равновероятен, то уже после 3-4 генераций (рис. 2) макромолекулярные ансамбли принимают форму деформированных в большей или меньшей степени сфер. Макромолекулы на каждой стадии контролируемого синтеза наращивают ММ приблизительно на одинаковую величину, формируя ДНС приблизительно одинаковых размеров.

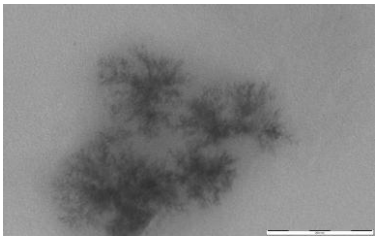


Рис. 2. Микрофотография ДНС аморфного полиалюмосиликата

Количественными параметрами, определяющими строение макромолекул и размеры ДНС, являются число крон (N_c) и число ветвей (N_b), образуемых каждым пространственным сегментом (индекс ветвления звеньев), а также числом генераций (G).

Образцы синтезированных ДНС аморфных полиалюмосиликатов имеют кроны (N_c= 3) и ветви (N_b=3), хорошо определяемые методом ПЭМ (рис. 2)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ

Иванов Д.М., Трайно А.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 49

dm.m.ivanov@gmail.com, traino@aport.ru

Ключевые слова: математическое моделирование, прокатка, калибровка валков, сортовой прокат

Математическое моделирование открывают огромные возможности для изучения процессов формоизменения деформируемого металла. В частности математическое моделирование позволяет рассчитать калибровку валков для прокатки железнодорожных рельсов в сортовой прокат.

Россия занимает первое место в мире по протяженности железных дорог (более 85 тыс. километров). Для поддержания железнодорожной системы в рабочем состоянии рельсы периодически заменяют. Изношенные железнодорожные рельсы используют в качестве лома для металлургического передела, что требует расхода большого количества энергии, материальных и трудовых ресурсов.

Впервые прокатка бывших в употреблении рельсов была проведена в середине XIX века в США. Опробованы различные технологические схемы с целью получения заготовки для производства пружинной проволоки, рудничных рельсов, фасонных профилей. Однако широкого применения данные технологии не получили из-за отсутствия научно-обоснованных калибровок и низкого качества получаемой металлопродукции.

В 70-х годах XX века во Франции была предпринята попытка перекатки рельсов. Предполагалось, что продукцией, получаемой с помощью данной технологии, должен стать широкий сортамент круглых, квадратных, угловых и др. профилей, а также сварные трубы. Однако внедрение подобной технологии затруднено тем, что отсутствует оптимальная калибровка валков, а также система накопления, разделки и сортировки изношенных рельсов.

Тем менее, в российских условиях перекатка рельсов является весьма выгодной альтернативой их переплавки. Экономический эффект от внедрения данной технологии будет достигнут за счет исключения сталеплавильного передела и повышения экологической безопасности.

Для исследования возможности получения полособульбового и таврового профилей из рельсов была проведена работа по исследованию формоизменения металла в калибрах, выбору технологической схемы процесса прокатки с разделением, режимов нагрева. Исследование осуществляли в процессе моделирования при помощи программного комплекса, основанного

на методе конечных элементов. Была создана трехмерная модель рельса и валков с рассчитанной калибровкой, заданы скорость движения валков, межвалковое расстояние, температурный режим деформации.

Исследованиями установлено, что продольное разделение рельса целесообразно осуществлять за два прохода на две части с небольшим обжатием профиля в области головки и подошвы (рис. 1) Для исключения искривлений необходимо соблюдение равенства вытяжек в обеих частях профиля.

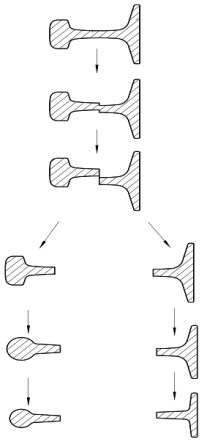


Рис. 1. Схема перекатки бывших в употреблении рельсов

Было проанализировано напряженно-деформированное состояние металла в зонах очагов деформации, которое показало, что данная калибровка требует доработки в виду потенциально высокого износа калибров, а также в виду сложностей с самим разделением, связанным с сохранением заусенцев по месту перемычки между двумя частями профиля. В настоящее время проведены расчеты уточненной калибровки валков, свободной от указанных недостатков. Установлено, что прокатка при вытяжке $\lambda \geq (2 \div 3)$ позволит «залечить» зародышевые и усталостные трещины, появившиеся в рельсе при его эксплуатации.

Полученная в результате моделирования система калибров с разделением рельса в валках способна обеспечить получение проката требуемой геометрии и механических свойств.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ $(Gd_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_Z$

Иванов Р.П.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д.33
riv69@bk.ru

Ключевые слова: постоянный магнит, магнитные измерения, высококоэрцитивное состояние

Использование постоянных магнитов ограничено существенным снижением их основных магнитных характеристик при повышении температуры.

Наиболее перспективными материалами для создания высокотемпературных постоянных магнитов являются редкоземельные сплавы на основе кобальта с высокой температурой Кюри ($T_C > 800^oC$). На их основе были разработаны многокомпонентные магнитотвердые материалы R-Zr-Co-Cu-Fe, обладающие высокими значениями магнитной энергии. Особенностью данных сплавов является гетерогенная наноструктура, которая обеспечивает высокие гистерезисные свойства материала и их стабильность в широком температурном интервале.

В данной работе исследовано изменение магнитных характеристик высококоэрцитивных литых образцов $(Gd_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_Z$ (z=5,6–6,8) в интервале температур 20–450^{o}C (рисунок 1).

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре с температурной приставкой, позволяющей проводить нагрев исследуемых образцов до 450^{o}C.

В результате магнитных измерений выявлено, что величина коэрцитивной силы образцов монотонно падает с ростом температуры, причем для сплавов с z<6,2 кривые $H_{cl}(T)$ более пологие и практически линейные. В интервале температур от 20^{o}C до 175^{o}C (z=6,4) и 250^{o}C (z=6,0) наблюдается возрастание максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$, связанное с ферримагнитным упорядочением в сплавах на основе гадолиния.

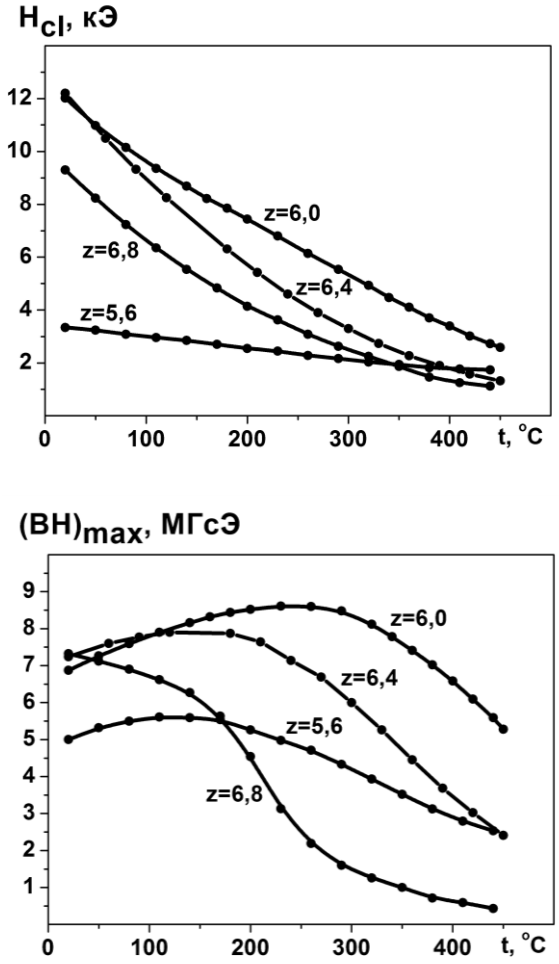


Рис. 1. Температурные зависимости коэрцитивной силы H_{cI} и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ для сплавов $(Gd_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_Z$

ДИНАМИКА РОСТА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ВЧ-МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

Иванова А.А., Сурменева М.А., Сурменев Р.А.

Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, г. Томск, Россия, 634034
surmenev@tpu.ru

Ключевые слова: вч-магнетронное распыление, биоматериал, гидроксиапатит

Современная тенденция медицинского материаловедения заключается в “регенерационном” подходе, то есть создании и использовании материалов, которые взаимодействуют с организмом и стимулируют восстановление ткани. Необходимая совместимость поверхности медицинских имплантатов с биологическими тканями достигается за счет применения имплантатов комбинированной конструкции, характеризуемых наличием прочной металлической основы и покрытия из биосовместимого материала, который может представлять специально сформированный слой фосфатов кальция (CaP).

Метод ВЧ-магнетроного распыления позволяет создавать наноструктурные тонкие пленки с заданными свойствами. Помимо химического состава и физико-механических характеристик покрытий существенное влияние на их поведение в среде организма оказывает структура и текстура пленок.

Целью данной работы является определение закономерностей формирования биосовместимых наноструктурных покрытий методом ВЧ-магнетроного распыления. Объектами исследования в данной работе служили пленки, сформированные из плазмы ВЧ-разряда распылением мишеней, приготовленных из кремнийзамещенного гидроксиапатита (Si-ГА). Исследования покрытий проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ИК-сектроскопии, скретч-теста и наноиндентирования.

Результаты электронно-микроскопических исследования показали, что поверхность покрытий, сформированных на подложках из кремния, является однородной, плотной, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов. Элементный состав покрытий аналогичен составу мишени. Значение отношения Ca/P для сформированных пленок изменяется в широких пределах (1,20 – 2,16) при варьировании режимов напыления. Экспериментально установлено, что приложение отрицательного электрического DC-смещения к подложкодержателю приводит к уменьшению размера зерна в пленке и увеличению Ca/P. Результаты РФА и ИК-спектроскопии также свидетельствуют об уменьшении ОКР в пленках и структурных преобразованиях.

Установлены закономерности формирования наноструктурных пленок методом ВЧ-магнетронного распыления в режиме заземленной подложки.

Выявлено, что фазовый состав покрытий, сформированных в интервале 60 – 180 мин, соответствует кристаллическому ГА. Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие определенной текстуры покрытия в направлении кристаллографической ориентации (002). РЭМ-изображения поперечного сечения покрытий, сформированных в течение 180 минут, демонстрируют наличие градиентной структуры. У межфазной границы с подложкой просматривается структура, состоящая из доменов размером 30 – 50 нм. Толщина этого слоя составляет 120 – 140 нм. При травлении покрытия в слабом растворе HCl (pH=3) данная доменная структура вытравливается, что позволяет описывать ее, как аморфно-нанокристаллическую. В результате измерения температуры подложкодержателя в процессе напыления установлено, что доменная структура формируется при низкой температуре (36 – 110) °С. ПЭМ-изображения (рис.1) свидетельствуют о том, что покрытие представляет собой нанокомпозит, состоящий из включений нанокристаллической фазы ГА, разделенной аморфной прослойкой или отдельными областями аморфной матрицы.

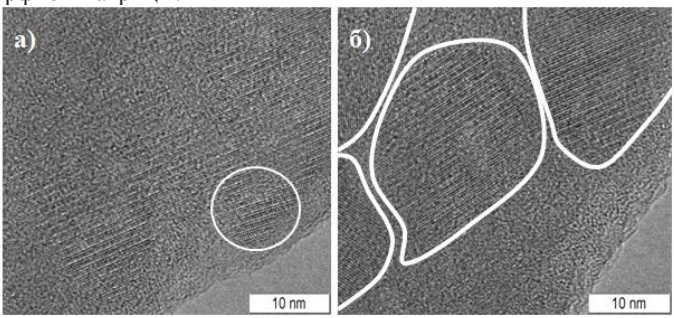


Рис. 1. ПЭМ-изображение высокого разрешения Si-содержащего покрытия

Таким образом, полученные данные позволили выявить общую динамику формирования ВЧ-магнетронных покрытий – образование на поверхности подложки тонкого квазиаморфного слоя и последующее нарастание на нем слоя, имеющего выраженную столбчатую структуру. При этом метод ВЧ-магнетронного распыления позволяет получать покрытия с заранее заданными свойствами, отвечающие определенным потребностям современной костной хирургии и стоматологии.

НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С УЧАСТИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА

Иевлева Е.В., Шмакова С.С.

Россия, Воронежский государственный технический университет
394026, г. Воронеж, Московский пр., 14
elenaz.86@mail.ru

Ключевые слова: катализаторы роста, нанокристаллы кремния

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы представляют большой интерес для изучения физики процессов зарождения и роста наноструктур, а также являются перспективными материалами для создания на их основе устройств наноэлектроники, нанофотоники и наномеханики.

Целью настоящей работы является получение нитевидных нанокристаллов кремния с участием биметаллических катализаторов роста.

Металлические катализаторы роста нитевидных кристаллов кремния (НКК) с одной стороны должны удовлетворять требованиям к условиям выращивания НКК (быть инертными к агрессивной газовой фазе, образовывать жидкий раствор с кристаллизуемым материалом и т.д.), с другой стороны обладать повышенной каталитической активностью в процессе синтеза НКК. Существующие монометаллические катализаторы (Au, Pt, Ni, Cu и др.) не всегда удовлетворяют указанным требованиям. Нами поставлена задача разработки биметаллических катализаторов, способных обеспечить устойчивый рост НКК и обладать высокой каталитической активностью. Решить данную задачу можно на пути получения сплавов металлов, обладающих низкой температурой образования эвтектики с кремнием по сравнению с чистыми металлами.

На основании данных анализа фазовых диаграмм были выбраны следующие сочетания элементов для приготовления биметаллических каталитических систем и последующего синтеза нитевидных кристаллов: Ni/Cu, Cu/Al, Zn/Cd, Cu/Cd. Данные биметаллические нанокаталитические частицы были получены в горизонтальном кварцевом реакторе с использованием хлоридно – водородной проточной системы, при температуре 1200-1300 К. НК выращивали на монокристаллических кремниевых пластинах ориентации {111} при температуре от 1300 до 1400 К. В качестве катализаторов роста НК Si использовались мелкодисперсные биметаллические частицы Ni/Cu, Cu/Zn.

В процессе экспериментов выявлено, что биметаллические катализаторы (Ni-Cu, Cu-Zn) проявляют каталитическую активность в процессе роста НК Si при температуре 1300-1400 К, т.е. на 100-200 К ниже по сравнению с традиционными монометаллическими катализаторами.

Были проведены количественные исследования для определения скорости роста НК, а также смачиваемости поверхности кремниевой подложки наночастицами металлов-катализаторов.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «НЭНТП» в рамках госконтракта № 16.552.11.7048

ПОЛУЧЕНИЕ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al

Икорников Д.М., Санин В.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

142432, г. Черноголовка, Московская обл.

den@ism.ac.ru

Ключевые слова: металломатричные композиты, СВС, центробежные технологии

Разработка новых материалов позволяющих снизить вес изделий и конструкций при сохранении или увеличении прочностных характеристик является одной из актуальных задач в современном материаловедении. Применение металломатричных композитов (ММК) на основе легких сплавов, армированных керамическими или интерметаллидными включениями, позволяет существенно повысить удельную прочность. Такие композиты перспективны для применения в электроэнергетики как контактные группы электропитания, работающие в условиях высоких ударных нагрузок и трения, в машиностроении как конструкционные и подшипниковые материалы, бронезащитные материалы и т.д.

В настоящей работе исследована возможность получения литого ММК на основе Al упрочненного частицами алюминида вольфрама и оксида алюминия. Для синтеза ММК использовали методом СВС-металлургии, который является комбинацией двух материалобразующих процессов металлотермии и СВС. Использование высокоэкзотермического СВС состава термитного типа позволяет реализовать температуры достаточные для получения литого композита. В общем виде схему высокотемпературного химического взаимодействия, при получении ММК, можно представить как:

$$(1-\alpha)WO_3 + \alpha Al \rightarrow Al + W_{x-1}Al_x + Al_2O_3$$

Предварительно проведенный термодинамический анализ температуры горения по программе ТЕРМО выявил, что при $\alpha Al > 0,2$ температура горения непрерывно снижается с 3000 до 750 K (при $\alpha Al = 0,9$). Измерения скорости горения производили для составов в интервале α от 0,3 до 06, где скорость горения снижалась с 16см/с до 2,6 см/с. Составы с $\alpha Al < 0,3$ горели во взрывоподобном режиме со скоростью горения более 20 см/с. Состав с $\alpha Al > 0,6$ инициировать не удавалось.

Сопоставление экспериментальных данных по сжиганию составов и расчетных значений содержания Al показывает, что в режиме СВС возможно получение композитов с высоким содержанием Al (до 62 масс.%). Воздейст-

вие перегрузки свыше 250g позволило реализовать горение составов с содержанием Al до 70 масс.% и получать компакты с плотностью 2,6 г/см^3. Показано влияние добавок бора на микроструктуру ММК

Исследования фазового состава и микроструктуры (Рис.1.) синтезированных композитов выявило, что матрица композита состоит из Al в которой равномерно распределены два материала наполнителя: неориентированные пластинчатые выделения алюминида вольфрама (Al_4W), с толщиной пластин 3-10 μм и оксида алюминия (Al_2O_3) сегрегированного в отдельные области размером 20-80 μм.

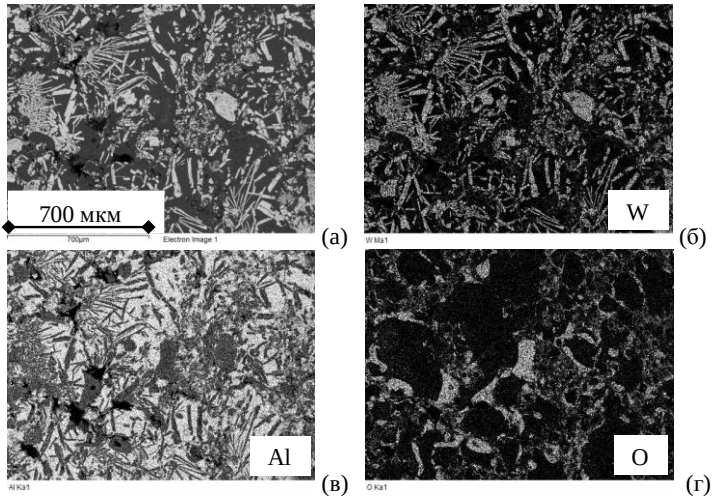


Рис. 1. Микроструктура (а) синтезированного Al-W_xAl_y -Al_2O_3 композита и распределение элементов (б,в,г) в композите *(SEM, Mapping mode).* Система: 0,4WO_3 + 0,6Al

Проведенные исследования показали возможность получения, методом СВС-металлургии, литых ММК на основе Al. Микроструктура полученных ММК формируется in-situ СВС. Показана возможность управления формированием микроструктуры ММК. Учитывая энергоэффективность и одностадийность метода получения ММК, полученные результаты исследований могут быть использованы для создания новых композитов с высокой удельной прочностью и коммерчески привлекательной технологии их получения.

ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДО ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛИСТОВ

Илькив Б.И.[1], Петровская С.С.[1], Сергиенко Р.А.[2], Зауличный Я.В.[1,3]

[1]Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев 03680, Украина,
[2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
[3]Национальный технический университет Украины «КПИ», ул. Политехническая, 3, Киев 03056, Украина
b_ilkiv@ukr.net

Ключевые слова: углеродное волокно, графеновые нанолисты окисленные графеновые нанолисты, электронная структура, рентгеновский эмиссионный спектр

Растущий в последние несколько лет интерес к наноматериалам на основе графена, связанный с их интересными свойствами, обусловил необходимость исследования этих свойств, которые определяются преимущественно электронной структурой.

Известно, что электронные состояний *p*-типа в углеродных модификациях вносят основной вклад в межатомное взаимодействие [1]. Для изучения энергетического распределения валентных C*p*-электронов в углеродных наноматериалах были исследованы их CK_α-полосы с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (рис. 1).

Графеновые нанолисты были получены из углеродных нановолокон модифицированным методом Хаммерса [2] путем восстановления окисленных графеновых нанолистов.

Было выявлено, что кислород, внедренный между слои графена в окисленных графеновых нанолистах после окисления углеродных нановолокон, взаимодействует с электронами, занимающими π-орбитали.

Это приводит к образованию притягивающих сил в направлении оси *c*. В результате окисленные графеновые нанолисты становятся гофрированными. После удаления кислорода при восстановлении окисленных графеновых нанолистов увеличивается перекрытие π-орбиталей, и π-состояния примешиваются к σ-состояниям вследствие непараллельности этих орбиталей. Это приводит к сохранению гофрированности графеновых нанолистов.

OK_α-полоса окисленных графеновых нанолистов в энергетической области, соответствующей OK_α-полосам в первом и втором порядке, не была выявлена.

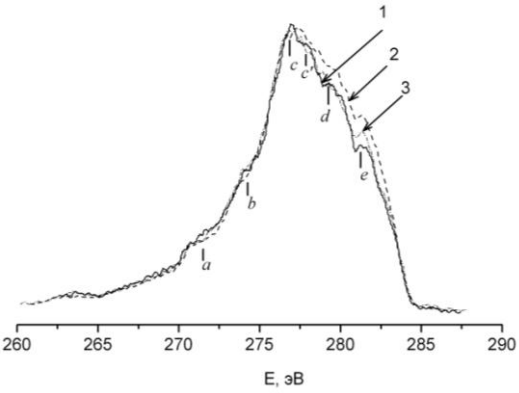


Рис. 1. CK_α-полосы углеродного волокна (1), окисленных графеновых нанолистов (2) и графеновых нанолистов (3)

Отсутствие OK_α-полосы может быть связано с удалением кислорода из образца в результате электронной бомбардировки при исследовании образца. Таким образом, электронная бомбардировка окисленных графеновых нанолистов может быть использована для их восстановления.

Было выявлено, что CK_α-полоса графеновых нанолистов уже, чем спектр окисленных графеновых нанолистов. Это связано с уменьшением расстояний между слоями графена от 0,75 нм до 0,34 нм и возрастанием перекрытия разориентированных π-орбиталей между гофрированными нанолистами. В результате энергии электронов, занимающих π-состояния, уменьшается. Возрастание непараллельного перекрытия π-орбиталей приводит к образованию смешанных (σ + π)-состояний, как в фуллеренах [3], с тем лишь отличием, что здесь перекрытие хаотично.

Было выявлено, что, если учесть более низкую зонную энергию C*p*-электронов в валентной полосе графеновых нанолистов, гофрированная структура графеновых нанолистов должна быть более стабильной, чем структура окисленных графеновых нанолистов.

Литература

1. Немошакленко В.В., Алешин В.Г., Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка (1976) с. 336.
2. Hummers W.S., Offeman R.E., J.Am.Chem.Soc. 80(6) (1958) 1339.
3. Зауличный Я.В., Солонин Ю.М., Звезда С.С., Доповіді НАНУ 9 (2004) 76.

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Ильющенко А.Ф.[1], Андреев М.А.[2], Маркова Л.В.[1], Лисовская Ю.О.[1]

[1] Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь, iscentr@tut.by
[2]ОХП Институт сварки и защитных покрытий ГНУ ИПМ НАН Беларуси, Платонова, 12 б, 220005, Минск, Беларусь, iscentr@tut.by

Ключевые слова: многослойное наноструктурное покрытие, ионно-лучевое распыление

Создание нового поколения покрытий для режущего инструмента наиболее эффективно осуществлять при использовании многослойной композиции с нанометрической структурой и чередующимися слоями наноразмерной толщины различного композиционного состава и функционального назначения. Применение многослойных покрытий позволяет более эффективно решать такие проблемы как повышение трещиностойкости, прочности сцепления покрытия и инструментальной основы, микротвердости и износостойкости. Резервом значительного повышения прочности данных покрытий является уменьшение толщины составляющих их слоев (пленок). Твердость пленок с нанометровыми толщинами в несколько раз выше твердости обычных пленок с микрометровыми толщинами. Это связано с влиянием на структуру, формируемую в процессе конденсации атомов, как свободной поверхности, так и границы раздела пленка—подложка.

Для формирования многослойных наноструктурных пленочных покрытий был предложен методом ионно-лучевого распыления в вакууме. Для этого была проведена модернизыция вакуумной установки для нанесения упрочняющих покрытий УВНИПА-1-001. Прежде всего, был модернизирован встроенный в вакуумную камеру ионный источник «Радикал». Модернизация ионного источника заключалась в создании конструкции, позволяющей регулировать зазор между анодом и катодом, что позволило придавать ионному пучку форму конуса с регулируемым углом при вершине. Такая форма дала возможность использовать ионный источник для распыления объектов, помещенных перед ионным пучком. В вакуумной камере установки вакуумного напыления к верхнему поворотному столу прикреплен узел, состоящий из симметрично расположенных распыляемых пластин – мишеней [1].

В результате работы были сформированы многослойные покрытия, в которых чередуются слои (толщиной порядка 10 нм) состоящие из хрома, хрома с добавками УДА, хрома с добавками дисульфида молибдена. Слои состоящие из хрома и хрома с добавками УДА имеют дополняющие друг друга параметры износостойкости, так один (хром – пластичный), другой – твер-

дый и хрупкий. Слой хрома с добавками дисульфида молибдена должен выполнять функцию твердосмазочного материала, позволяющего снижать силу трения на поверхности инструмента и соответственно проводить обработку без использования СОЖ.

Чередование нанометровых слоев (пленок) приводит к дополнительному упрочнению покрытия за счет двух основных механизмов: остановка дислокаций на границе раздела различных слоев покрытия и подавлению их скольжения за счет создания дисперсной зеренной структуры и большого количества границ зерен. В основе структурного упрочнения лежит эффект создания поверхностей раздела — межкристаллитных и межфазных, являющихся наиболее эффективными барьерами для дислокаций. С другой стороны, многослойность и наноразмерность слоев способствуют диффузии твердосмазочного материала к рабочей поверхности деталей, а наличие твердой матричной фазы ("запирающий слой") позволяет дополнительно предотвратить обеднение покрытия твердосмазочным материалом, и, в свою очередь, продлить ресурс работы твердосмазочного покрытия.

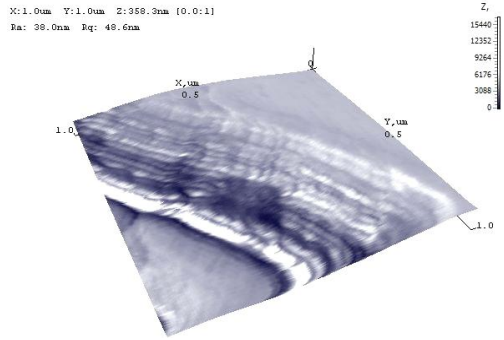


Рис. 1. Структура многослойного наноструктурного покрытия на границе «многослойное покрытие – подложка»

Литература

1. *Патент 6285 Республика Беларусь*, МПК С 23С 14/34. Устройство для формирования многослойного покрытия с ионным ассистированием [Текст] / Андреев М.А., Макаревич Е.П., Суворов А.Н., Мойсейчик А.Н.; заявитель и патентообладатель ГНУ «Институт порошковой металлургии». – № 20090955; заявл. 17.11.2009; опубл. 02.03.2010, Бюл. № 3. – 3 с.: ил.

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Илюхин С.С., Минаев Н.В., Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ РАН), 142190, Россия, Московская обл., г. Троицк, ул. Пионерская, д. 2, ОПЛТ ИПЛИТ РАН
seregaslavyansk@gmail.com

Ключевые слова: опаловая матрица, нанопористое стекло Vycor, нитрат серебра $AgNO_3$, металлоорганическое соединение Ag(hfac)COD, тетрахлороаурат(III) водорода $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$

Проведение исследований по изучению процессов термоиндуцированного формирования наночастиц серебра и золота диктуется, во-первых, необходимостью создания эффективных функциональных композитных материалов (нанореакторы, устройства памяти, элементы оптоэлектроники) с помощью фото- и термоиндуцированных процессов разложения прекурсора и формирования НЧ благородных металлов, а во-вторых, исследованиями стабильности полученных наноструктур во времени при взаимодействии с воздушной атмосферой и при повышенных температурах. Такие исследования необходимы при использовании пористых композитов в качестве катализаторов при синтезе определенных органических соединений, используемых в фармацевтике или при создании подложек на основе опаловых матриц для SERS-спектроскопии (гигантского комбинационного рассеяния).

Методами оптической абсорбционной спектроскопии изучены процессы термостимулированного формирования и дальнейшей трансформации наночастиц золота и серебра в пористых матрицах диоксида кремния, импрегнированных с помощью пропитки различными соединениями этих металлов.

Установлено, что импрегнация опаловых матриц и нанопористых стекол молекулами хлорида золота через спиртовый раствор приводит при отжиге образцов на воздухе к образованию двух типов наночастиц, которым отвечают полосы плазмонного резонанса (ПР) в области 500-600 нм. Данные частицы стабильны во всем температурном диапазоне отжига (20-700^{0}C), форма полос ПР и положение максимумов практически не изменяются для этих образцов.

Для НЧ серебра, независимо от типа прекурсора (органический Ag(hfac)COD или неорганический $AgNO_3$), с полосой ПР при 430 нм установлена область температур, при которой происходит рост их концентрации за счет терморазложения молекул прекурсора Ag(hfac)COD/ $AgNO_3$ и область (выше температур 450~500^{0}C), при которой происходит деградация НЧ. Для

полос плазмонного резонанса после температур 450~500^{0}C характерно сужение полосы и сдвиг максимума в коротковолновую область, что свидетельствует об уменьшении размеров наночастиц серебра за счет процессов термоокисления.

При использовании разных типов прекурсоров (органический Ag(hfac)COD и неорганический $AgNO_3$) было установлено, что для создания одних и тех же концентраций наночастиц серебра в матрицах требуется прекурсора $AgNO_3$ значительно больше, чем Ag(hfac)COD. Это согласуется с представлениями о больших пространственных размерах молекул Ag(hfac)COD, чем молекул $AgNO_3$, которые препятствуют свободному выходу из матрицы не разложившихся молекул прекурсора Ag(hfac)COD. Более низкая температура разложения Ag(hfac)COD также способствует эффективному образованию наночастиц в матрице по сравнению со случаем $AgNO_3$.

Для нанопористых стекол, импрегнированных молекулами азотнокислого серебра или хлорида золота, обнаружен интересный эффект, связанный с полным затемнением образцов во всем оптическом диапазоне 200-900 нм, и дано его объяснение. Этот эффект проявляется при температурах отжига, отвечающих началу термического разложения молекул прекурсора.

Проведенная работа позволяет выбрать наиболее эффективный способ импрегнации наночастиц серебра и золота в кремнеземных матрицах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-12087 офи-м

ВЛИЯНИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТО-ЭДС НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Инасаридзе Л.Н., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7
Lina.444@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Ключевые слова: диоксид титана, анодное окисление, кобальт, порфирин, фото-ЭДС

Существует достаточно большое количество методов получения наноматериалов. Нами для получения на поверхности титана пористой пленки диоксида титана, представляющей собой массив нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке был использован метод анодного окисления металлического титана. Процесс электрохимического окисления проводили при поддержании постоянного напряжения 20 В.

В качестве основы для раствора анодного окисления титана использовали неводный органический растворитель протонного типа – этиленгликоль (ЭГ), с добавлением фторида аммония (NH_4F) в количестве 2,5 г/л.

Для увеличения фотоэлектрохимических свойств (фото-ЭДС) пленок диоксида титана, в раствор вводили макрогетероциклические соединения, имеющие различную структуру. Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными оптическими свойствами, высокой каталитической активностью, наличием полупроводниковых свойств, высокой химической и термической стабильностью. В исследовании мы использовали два макрогетероциклических металлокомплекса кобальта: фталоцианин кобальта (PcCo) и порфирин кобальта (PhCo) с одинаковой молярной концентрацией (0,002 моль/л).

Значения фото-ЭДС для пленок диоксида титана, полученных анодным окислением металлического титана в течение 1 часа, из этиленгликолевых растворов фторида аммония с добавлением макрогетероциклических соединений при одинаковой молярной концентрации представлены в таблице.

Как видно из таблицы, значения фото-ЭДС пленок диоксида титана непосредственно после процесса анодирования в растворе, содержащем порфирин кобальта, увеличиваются. С целью повышения фото-ЭДС пленок диоксида титана, полученных в ходе анодного окисления, мы дополнительно проводили термическую обработку анодированных образцов.

Таблица 1. Фото-ЭДС ($V_{ФЭП}$) титанового электрода после анодирования (U = 20 В) в течение 60 минут в растворах с различными добавками и термообработки (Т=523К)

Состав раствора	$-V_{ФЭП}$, мВ для времени термообработки, мин		
	0	30	60
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F	1	30	32
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + 0,002 М (0,039 г/л) PcCo	0,8	21	42
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + 0,002 М (0,05 г/л) PhCo	3,5	50	58

После термообработки пленок диоксида титана при равных молярных концентрациях добавок имеет место увеличение амплитуды фото-ЭДС до 20 – 60 мВ. Наибольшим значением фото-ЭДС обладают пленки, полученные из электролита с добавлением порфирина кобальта. Одной из причин увеличения фото-ЭДС после термической обработки может быть дополнительный переход ионов титана из узлов кристаллической решетки в междоузельное пространство.

Исследование микроструктуры поверхностного слоя пленок диоксида титана проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 1 показаны микрофотографии поверхности пленок диоксида титана.

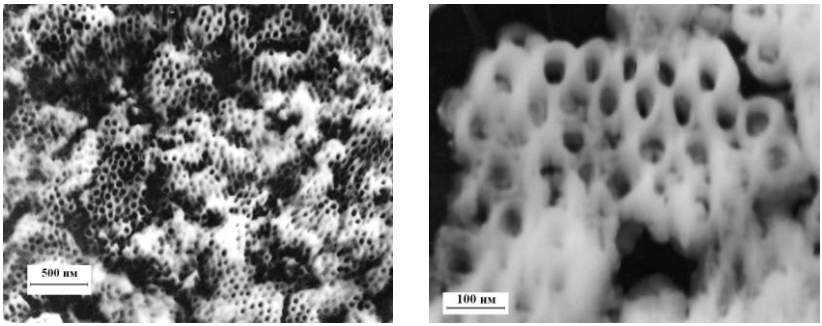


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленки диоксида титана, полученной в этиленгликолевом растворе, содержащем 2,5 г/л NH_4F, после 24 ч. анодного окисления (U = 20В) и термообработки (Т = 523 К) в течение 1 часа

Из микрофотографий видно, что на поверхности титана образуется пористая структура, состоящая из трубок диоксида титана, с размером пор порядка 40 нм. Подобные структуры обладают высокой удельной поверхностью, поэтому могут проявлять высокую эффективность в процессах фотокатализа.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОМОРФНОГО SiC

Истомина Е.И., Надуткин А.В., Истомин П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, г. Сыктывкар, ГСП-2, ул. Первомайская, 48.
Istomina-ei@chemi.komisc.ru, Nadutkin-av@chemi.komisc.ru

Ключевые слова: карбид кремния, силицирование, газообразный SiO

Керамические материалы на основе карбида кремня SiC имеют широкий спектр технических применений благодаря своим высоким прочностным, термомеханическим и термохимическим характеристикам. В последние годы возник интерес к пористой керамике из SiC, воспроизводящей ячеистую микроструктуру биологических объектов, в частности, древесины. Такие биоморфные материалы могут эффективно использоваться в качестве носителей катализаторов, фильтров для горячих газов и расплавов металлов, химических микрореакторов, а также инертных подложек для живых клеток и бактерий в биотехнологии и др.

На первой стадии получения биоморфного SiC проводится пиролиз древесины, приводящий к образованию углеродного темплета, в котором сохранено клеточное строение лигноцеллюлозного прекурсора. Далее углеродный темплет силицируется. Известно несколько схем конверсии углеродного темплета в карбид, в которых реализуются различные механизмы фазообразования и транспорта силицирующего агента к зоне реакции. Наиболее распространёнными вариантами являются: 1) реакционная инфильтрация кремниевого расплава в темплет (реакция 1); 2) пропитка темплета золем SiO_2 с последующим карботермическим восстановлением оксида до SiC (реакция 2). Оба способа искажают исходную микроструктуру углеродного темплета, т.к. в первом случае количество вещества в продукте удваивается, а во втором, напротив, снижается на треть. Кроме того, в обоих случаях возникают сложности, связанные с удалением остатка силицирующего агента из материала.

$C + Si = SiC$ (реакция 1);
$3C + SiO_2 = SiC + 2CO$ (реакция 2);
$2C + SiO = SiC + CO$ (реакция 3).

В наших экспериментах для получения биоморфного SiC мы использовали хорошо известную реакцию силицирования углерода парами SiO (реакция 3). Ранее эта реакция применялась нами для химического связывания газообразного SiO, образующегося в больших количествах при карботермическом восстановлении лейкоксенового концентрата как побочный продукт. В качестве углеродного темплета мы использовали пиролизованную древесину берёзы в виде пластин толщиной 4 – 5 мм. Силицирование

проводили при 1350°С в условиях динамического вакуума в течение 3 – 4 часов. За это время конверсия углеродного темплета в карбид прошла более чем на 90 %. По фазовому составу продукт представлял собой смесь α- и β-модификаций карбида кремния с субмикронным размером зёрен. Микроструктура полученного материала повторяла строение исходного углеродного темплета и представляла собой систему однонаправленных вытянутых каналообразных пор. Поперечный размер пор имел выраженное бимодальное распределение с модами в области 5 мкм и 30 мкм (рис. 1).

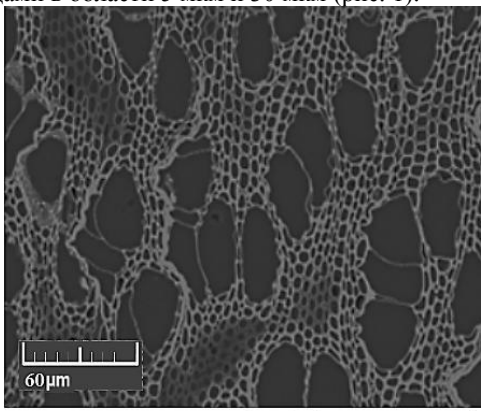


Рис. 1. Микроструктура био-SiC (СЭМ режим BSE), поперечный разрез.

Плотность образца составляла ~0,7 г/см^3, пористость ~ 80%, предел прочности на сжатие в аксиальном направлении ~35 МПа. Материал имел хорошую водопроницаемость и выраженную анизотропию электропроводимости.

Использование газообразного SiO при получении биоморфного SiC имеет два преимущества по сравнению с другими способами. Во-первых, в конечном продукте отсутствуют силицирующие агенты, и, следовательно, отпадает необходимость их удаления. Во-вторых, этот способ в наименьшей степени искажает исходную структуру углеродного темплета, поскольку в этом случае, согласно реакции 3, каждый второй атом углерода в темплете заменяется атомом кремния, а общее количество вещества в материале не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00529-а).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ВОЛН МЕТАЛЛ – ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Калёнов Д.С., Мымрин А.Н., Пархоменко М.П., Фон гратовски С.В.

Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН; РФ; 141190; г. Фрязино, МО, пл. Введенского 1
m.parkhomenko@ms.ire.rssi.ru

Ключевые слова: каркасные наноматериалы, миллиметровые волны

Введение. Металл - органические каркасные структуры (МОКС) являются одними из самых интересных классов пористых нано- структурированных гибридных органо-неорганических материалов. Пористые твердые вещества имеют огромное научное и технологическое значение из-за их способности взаимодействовать с атомами, ионами и молекулами не только на поверхности, но и во всем объеме материала. МОКС очень перспективны для потенциального применения в областях адсорбционной сепарации, создания сенсоров, мембран, сорбентов для газов, очистки и хранения газов, создания телекоммуникационных и промышленных электронных приборов и компонентов, изоляционных материалов.

Важное значение для понимания взаимодействия МОКС с электромагнитным излучением имеют исследования их диэлектрических свойств. МОКС практически не исследовались в коротковолновой части ММ диапазоне волн, где могут проявляться специфические свойства пористой каркасной структуры и ее наполнителя. Поэтому нами были измерены диэлектрические свойства двух МОКС в диапазоне частот 90 – 115 ГГц. Образцы изготовлены в Тайваньском институте химии.

Пористые МОКС: материал 1 $\{K_2[Ni_3(btec)_2(H_2O)_4]\cdot 4H_2O\}_n$ (btec = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate) и материал 2 $\{K_2[Mn_3(btec)_2(H_2O)_4]\cdot 4H_2O\}_n$ были сформированы в гидротермических условиях.

Методика измерения. Для определения комплексного коэффициента преломления $N = n - i\kappa$ и комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ исследуемых образцов материалов измерялись коэффициенты пропускания T и отражения R (по мощности) плоско – параллельных образцов. Измерения проводились в диапазоне частот 90 – 115 ГГц на панорамном измерителе КСВН и ослаблений на основе генератора сигналов РГ4 - 14. При толщине образца, практически обеспечивающей отсутствие в нем интерференции (поглощение в образце более 5 – 7 дБ), T и R связаны с ε_1 и ε_2 соотношениями [1]:

$$T = (1-R)^2 e^{-2\alpha l}, \qquad (1)$$

$$R = \left| \frac{\gamma_0 - \gamma_\varepsilon}{\gamma_0 + \gamma_\varepsilon} \right|^2, \quad (2)$$

где

$$\gamma_0^2 = k^2 - g^2, \quad (3)$$

$$\gamma^2 = k^2 \varepsilon - g^2. \quad (4)$$

Здесь c – скорость света, f – частота, g – поперечное волновое число, равное для основной волны H_{10} в прямоугольном волноводе π/a, a – размер широкой стенки, $k = 2\pi/\lambda$ – постоянная распространения в вакууме.

Результаты измерений. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Табл. 1. Материал 1

f, ГГц	92.5	104.2	114.8
ε_1	2.21	2.43	2.57
ε_2	0.057	0.081	0.096

В этом случае ε_1 возрастает с увеличением частоты, что указывает на недебаевский характер дисперсии в материале.

Табл. 2. Материал 2

f, ГГц	92.5	99.8	114.0
ε_1	3.32	3.21	3.07
ε_2	0.11	0.11	0.11

В случае материала 2 ε_2 практически не зависит от частоты, а ε_1 падает с ростом частоты, то есть в нашем диапазоне мы находимся в окрестности максимума ε_2.

Выводы. Результаты измерений показывают, что исследованные МОКС обладают в коротковолновой части миллиметрового диапазона недебаевской дисперсией, скорее всего дисперсия носит характер сильно демпфированного резонансного поглощения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-02-13310-РТ_ОМН и 11-02-93965-ЮАР_а.

Литература

1. Брандт А.А. «Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах». М. Физматгиз, 1963 г.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А., Благовещенский Ю.В., Молоканов В.В., Умнова Н.В., Умнов П.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., 49
vkalita@imet.ac.ru

Ключевые слова: плазменные покрытия, карбид вольфрама, карбид титана, наноструктур

Плазменное напыление в настоящее время является перспективным способом формирования керметных покрытий с наноструктурой. В большинстве случаев порошок для напыления таких покрытий изготавливают с использованием наноразмерного порошка карбида вольфрама или титана. Сама технология получения наноразмерного карбида вольфрама, например, плазмохимическим способом многостадийная и требует дополнительного насыщения полученного порошка углеродом. Наноразмерные карбиды вольфрама требуется равномерно распределить в кобальтовой матрице и требуется достигнуть между ними определенной степени взаимодействия, что позволит при напылении смачивать карбиды кобальтовой матрицей.

Авторы исследования выполнили ряд работ по формированию плазменных покрытий из керметов на основе WC и TiC(N) с нано- и микро размерами. Карбиды титана оказались более стойкими, карбиды вольфрама деградируют, и после их разложения часть углерода взаимодействует с остаточным кислородом.

Известны работы по получению (WTi)C и $(W_{0,8}Al_{0,4})C_{0,6}$ карбидов. Последние два карбида с Co матрицей имеют преимущества перед WC, так как не формируют тройные карбиды с Co. В настоящем исследовании предпринята попытка получения новых наноразмерных карбидов $(W_{0,6}Ti_{0,2}Al_{0,2})C_{0,6}$ механическим легированием (МЛ) исходной смеси вольфрама с размером частиц 2-5 мкм, порошка интерметаллида TiAl, полученного гидрид кальциевым способом с размером частиц менее 20 мкм и сажи, которую взяли на 20% больше по сравнению с её стехиометрическим содержанием. Получение кермета при МЛ вели в две стадии: формирование карбида в течении 30 часов на планетарной мельнице и формирование кермета после добавки к карбиду Co в течении 50 часов. После 30 часов синтеза установили наличие 72,3% карбида WC и дополнительно 6,8% карбидов $WTiC_{1-x}$ и W_2C, 2%TiC, а так же Al, Ti и C. Уширение пиков на рентгенограмме, высокий уровень сигналов между основными фазами позволяет предположить, что кроме основных фаз формируются нестехиометрические фазы, которых нет в каталоге равновесных фаз. Маловероятно наличие не только свободных Al и Ti, но и исходного интерметаллида TiAl. В нашем исследовании при МЛ также имеет место уширение

пиков из-за малого размера образующихся фаз. Синтез порошка совместно с Со в течение 20 и 50 часов приводит к изменению вида рентгенограммы: увеличивается амплитуда сигналов от фаз в интервале углов 15-25^{o}, что видимо, связано с повышением объема неравновесных фаз, в том числе и аморфной, рис. 1,а. Формирование аморфных фаз фиксировались и в уже известных исследованиях. Для определения изменения фазового состава порошок после МЛ отжигали в вакууме, в кварцевых ампулах. Вид дифрактограмм порошка после МЛ начинает меняться уже после отжига при 700 ^{o}C: уменьшается интенсивность сигнала от неравновесных фаз в интервале углов 15-25^{o}, содержание карбида WC повышается с 62.5% до 71,4%, Рисунок 1,б. При отжиге при 900 ^{o}C содержание карбида WC доходит до максимума, 79,8%. Несмотря на наличие избыточного содержания углерода (определяли химическим способом) после отжига при 1000 ^{o}C рентгеновским анализом установлено наличие дополнительных фаз: 0,9%$(WTi)C_{1-x}$, 0,9%W_2C, 0,9%Al, 2,6%CoC_x. Ранее нами при механическом легировании системы W – C – Co, обработанной по таким же режимам уже после отжига при 900 ^{o}C получены фазы 93,9%WC и 6,1%Co. Для получения порошка с размером частиц 25-70 мкм, пригодных для плазменного напыления порошок после МЛ прессовали и спекали в токе водорода в течении 3 часов при температуре 1100 ^{o}C. Такой отжиг дал большее количество дополнительных фаз: 69,5%WC, 3,1%WC_{1-x}, 0,9%$WTiC_{1-x}$, 1,5%C, 3,1%Co, 6,2%W_6Co_6C, 15,4%W_3Co_3C, 1,5%W_4Co_2C, рис. 1,в.

Растворение WC карбида в жидкой фазе напыляемых частиц, и последующая закалка из жидкого состояния напыляемых частиц при их затвердевании на подложке приводит к фиксации в покрытии неравновесных фаз, в том числе аморфной фазы на основе WCoC, которую в настоящем исследовании количественно не оценивали. Рентгенограмма плазменного покрытия (рис. 1,г) имеет существенные отличия от рентгенограммы исходного порошка для напыления (рис. 1,в): содержание основного карбида WC уменьшается с 68,5% до 24,8%. Кроме того, в покрытии фиксируется достаточно большое содержание неравновесных фаз: 34,0% W_2C, 10,9%W, 17,4%WC_{1-x}, 5,1%C. Судя по рентгенограмме покрытия, в нем содержаться и другие неравновесные фазы, включая и аморфную фазу. Такие изменения фазового состава связаны с деградацией WC карбида при высокой температуре на W и C, одновременно идёт взаимодействие углерода с кислородом в атмосфере напыления. Потери углерода при напылении с насадкой могут достигать 10%. Если из условий эксплуатации в покрытии требуется равновесное нано структурное состояние, то оно достигается последующим отжигом в интервале температур 850-900 ^{o}C, который переводит его в равновесное состояние.

В предыдущем исследовании по напылению порошка 49,2%WC - 7,3%WC_{1-x} - 3,3%W_2C - 8,3%$TiC_{0,7}N_{0,3}$ - 8,6%VC - 7,3%Cr_3C_2 - 8,6%MoC - 7%Ni зафиксировали аналогичный неравновесный фазовый состав покрытия 5,6%WC - 16,8%WC_{1-x} - 13,0%W - 46,8%$WTiC_{1-x}$ - 8,4%$TiC_{0,7}N_{0,3}$ - 5,9%VC - 3,3%Cr_3C_2 - 2,3%Ni - 3,8%MoC, который после отжига в вакууме при 1050 °С переходит в равновесное состояние с фазовым составом, близким к номинальному (исходному) составу порошка 27,3%WC - 4,9%WC_{1-x} - 22,3%W_2C - 21,8%$TiC_{0,7}N_{0,3}$ - 12,8%VC - 3,8%Cr_3C_2 - 3,8%MoC.

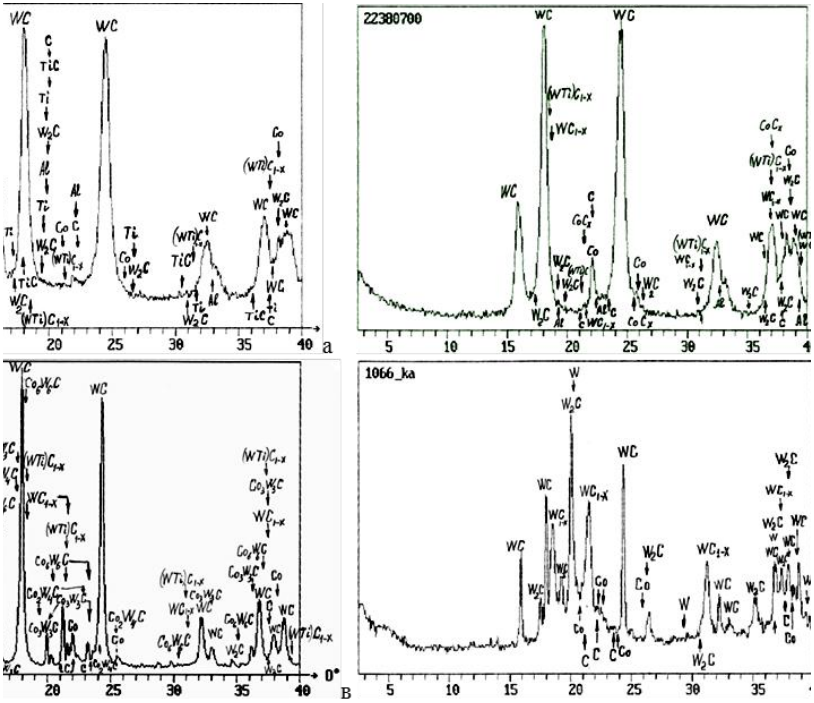
Изменение фазового состава исходной смеси 71,84%W+9,76%TiAl+6,55%$C_{сажа}$+11,85%$C_{граф}$ в процессе механического легирования и последующего отжига в течение 3 часов в вакууме (отжиг в кварцевых ампулах), по данным рентгена, объемные проценты.

Таблица 1 Схим.

Образец	Время размола, часы	отжиг, °С	WC	WC_{1-x}	W	$WTiC_{1-x}$	W_2C	Al	Ti	$TiC_{0,7}N_{0,3}$	VC	Cr_3C_2	Ni	MoC	$C_{сажа}$	$C_{граф}$
Порошок	30	-	72.3	-		3.7	6.1	6.1	6.1	20.7	3.4	6.5	6.4	6.5	3.5	6.5
	50	-	61.4	-		6.1	4.9	7.4	6.1	4.9	5.7	6.5	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	-	62.5	-		4.6	5.3	5.9	4.6	4.6	5.9	6.5	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	700	71.4	2.9		2.9	2.1	2.1	-	-	6.9	12.9	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	800	74.1	-		1.5	2.3	1.5	-	-	6.8	12.9	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	850	75.2	-		2.3	1.5	1.5	-	-	6.8	12.9	6.4	6.5	3.5	6.5
	50	900	79.8	-		0.8	0.8	0.8	-	-	6.8	12.9	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	900	76.9	-		1.5	0.8	0.8	-	-	6.9	12.9	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	1000	79.3	-		0.9	0.9	0.9	-	-	6.3	12.9	6.4	6.5	3.5	6.5
	80	1100**	69,5	3,1		0,9	-	-	-	-	5	11,2	5,6	5,6	3,1	7,8
Покрытие	-	-	24,8	17,4	10,9	-	34,0	-	-	-	11	3,1	7,1	3,8	-	-

* - по данным металлургического анализа общего содержания углерода, массовые проценты

** - спекание порошка в токе водорода



енофазовый анализ керметного порошка на различных стадиях его изготовлени
рытия: а – порошок после механического легирования, б – порошок посл
)мообработки при 700°С, 3 часа, в – порошок после механического легирования и
а, б – покрытие после плазменного напыления

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕРБИЯ И ИХ ТЕСТИРОВНИЕ В СТРУКТУРЕ OLED

Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В.

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Факультет Наук о Материалах
Лаборатория Химии Координационных соединений
Химического Факультета МГУ
119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д.1, ГСП-3
a.s.kalyakina@gmail.com

Ключевые слова: люминесценция, ароматические карбоксилаты, лантаниды, OLED

Координационные соединения КС РЗЭ являются перспективными материалами для оптоэлекронных применений благодаря возможности достижения квантового выхода до 100%, длительным временам жизни и квазимонохроматической люминесценции. Большинство таких применений требуют получения материалов в виде тонких пленок, что в свою очередь влечет за собой необходимость не только сочетания интенсивной люминесценции и стабильности (химической, термической и фотофизической), но и растворимости и/или летучести. Первым двум требованиям удовлетворяют только ароматические карбоксилаты РЗЭ, которые, однако, имеют полимерное строение и потому нелетучи и нерастворимы. Известные способы увеличения растворимости в большинстве случаев приводят к ухудшению фотофизических характеристик, что заставляет искать новые способы нанесения пленок.

В данной работе был предложен принципиально новый подход к осаждению тонких пленок ароматических карбоксилатов $Tb(carb)_3$ с сохранением их фотофизических свойств. Этот метод заключается в растворении ароматического карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК) $Tb(carb)_3(L)_2$ и нанесении его тонкой пленки из раствора на подложку с последующим термическим разложением РЛК и образованием в пленке $Tb(carb)_3$ (MLCFD – mixed-ligand complexes formation decomposition).

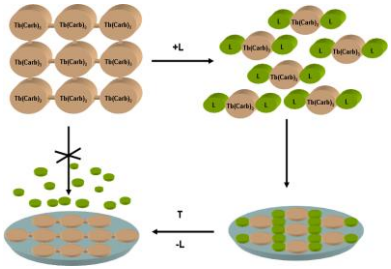


Схема метода MLCFD

Метод был опробован на примере осаждения пленок *о*-феноксибензоата тербия, $Tb(pobz)_3$, который обладает интенсивной люминесценцией и стабильностью. В качестве нейтральных лигандов (L) были выбраны соединения

разных классов: трифенилфосфиноксид (TPPO) и ацетилацетонимин (Hacim), имеющие различные температуры испарения: 220ºC (TPPO), 100ºC (Hacim). Термический анализ синтезированных разнолигандных комплексов $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ и $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$ показал, что стадии отрыва нейтрального лиганда и термолиза ароматического карбоксилата разделены только в случае $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$. Действительно, термическая обработка $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$ приводит к образованию $Tb(pobz)_3$, а термическая обработка $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ сопровождается его термодеструкцией.

Тонкие пленки $Tb(pobz)_3$ были нанесены с использованием растворов разнолигандного комплекса $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$, и их среднеквадратичная шероховатость составила 4 нм, что доказывает перспективность использования предложенного метода. Эти пленки были использованы для создания органического светодиода (OLED organic light emitting diode) с различными структурами. В ходе эксперимента варьировали проводящие слои и толщину эмиссионного слоя, и наилучшими характеристиками обладал OLED со структурой стекло/ITO/PEDOT:PSS/$Tb(pobz)_3$:PVK(1:1)/BCP/Al. В его спектре электролюминесценции наблюдались только полосы, соответствующие энергетическим переходам иона тербия(III) $^5D_4 - {}^7F_J$ (J=6-3), испускание в коротковолновой области отсутствовало. Вольт-амперная характеристика этого прототипа показала, что напряжение включения составляет 9 В.

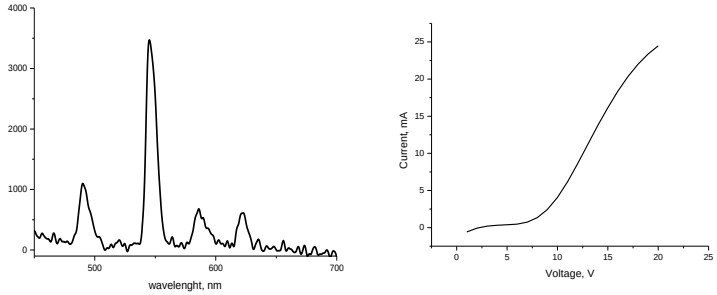


Рис. 2. Спектр люминесценции прототипа OLED
и его вольт-амперная характеристика

Таким образом, в данной работе была показана перспективность использования нового метода образования-разложения разнолигандных комплексов для нанесения тонких пленок нелетучих и нерастворимых соединений, и возможность использования тонких пленок, нанесенных предложенным методом, в качестве эмиссионного слоя OLED.

ХИМСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНО-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Камедчиков А.В., Штакин М.М, Квасников М.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева
kometa-kav@yandex.ru

Ключевые слова: катафорез, фторполимеры, полимерно-олигомерные системы

Известно, что лакокрасочные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения, обладают наилучшими защитными свойствами на единицу толщины. Они находят широкое применение в промышленности в качестве антикоррозионных грунтовок и однослойных покрытий. Метод окраски электроосаждением является безотходным и ресурсосберегающими, так как используются водоразбавляемые системы, и технологически процесс происходит в замкнутом автоматическом цикле.

Одним из путей дальнейшего технического прогресса в этой области является придание получаемым покрытиям специальных свойств – таких, как, например, химстойкость, износоусточивость, гидрофобность.

Эти задачи могут быть решены за счёт создания гибридных полимерных материалов, что достигается путём введения в олигомерную лакокрасочную систему высокодисперсных полимерных наполнителей.

При электроосаждении таких систем могут формироваться градиентные по составу покрытия, в которых нижним слоем, отвечающим за адгезию покрытия является олигомерный компонент, а верхние слои обогащены высокополимерным компонентом, придающим покрытию нужные свойства [1,2]. Целью данной работы является получение методом электроосаждения химстойких антикоррозионных покрытий.

Такие покрытия были получены на основе композиции водоразбавляемого лакокрасочного материала для катодного электроосаждения марки Powercrown 6000 (фирма PPG) и латекса фторкаучука СКФ-264В [1].

Плёнкообразователь представляет собой продукт соконденсации эпоксиполиэфира и частично блокированного толуилендиизоизоциана, после нейтрализации которого уксусной кислотой происходит образование водорастворимых четвертичных аммониевых солей, способных в постоянном электрическом поле электроосаждаться на катоде. Латекс фторкаучука СКФ-264В представляет собой терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена, тетрафторэтилена и Br-содержащего модификатора.

Латекс фторкаучука непосредственно вводился в рабочий раствор лакокрасочного материала (в количестве 1% от объёма) в соответствии со специально разработанной методикой приготовления устойчивой композиции. Электроосаждение на обезжиренный стальной катод проводили на лабора-

торной установке, процесс электроосаждения и отверждения осажденных покрытий описан в [3]. Химическую стойкость покрытий определяли при кипячении в 10%-м растворе соляной кислоты до появления изменений в покрытии.

Установлено, что при хороших физико-механических свойствах модификация катодного материала латексом СКФ-264В приводит к образованию на катоде при электроосаждении химстойких покрытий, в 20 раз превышающих устойчивость немодифицированного покрытия.

Методом дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) было установлено, что олигомерный компонент вступает в химическое взаимодействие с фторкаучуком. Реакция начинается уже при комнатной температуре, пик которой достигается при 48 ^{o}C. Поскольку в процессе электроосаждения температура катода достигает таких значений [2], очевидно, что эта реакция может иметь место при электроосаждении покрытия. Методом ИКС установлено, что фторкаучук вступает в химическое взаимодействие со связующим лакокрасочного материала по вторичным аминогруппам. Исследование морфологии покрытия атомной микроскопией показало, что композиционное покрытие олигомерного связующего и фторкаучука образует общую матрицу, что свидетельствует о встраивании фторкаучука в структурную сетку покрытия.

Таким образом, получено химстойкое антикоррозионное покрытие. Оно может представить интерес для промышленности нефтяного машиностроения, где требуются повышенная защита рабочих колес скважинных нефтяных насосов. Непосредственные испытания в скважине показали, что разработанные покрытия обеспечивают увеличение долговечности нефтяных насосов 3,5 раза.

Литература

1. Квасников М.Ю., Камедчиков А.В, Уткина И.Ф., Герасимов Ю.В., Крылова И.А., Киселёв М.Р., Точилкина В.С. Новые лакокрасочные композиции для электроосаждения// Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. №8. С.39–43.
2. .Krylova I. Progress in Organic Coating-2001-Vol.42-p.119-131
3. Kvasnikov M.Yu., Tseitlin G.M. Fluorinated paint-and -varnish compounds and coatings prepared from them // Russian Journal of Applied Chemistry. -2009. -Т. 82. № 3. -С. 500-504.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ

Карпихин А.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва
antigop90@rambler.ru

Разработка новых композитных материалов на основе фосфатов кальция, и в частности, гидроксиапатита, является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью их применения в медицине [1].

Прочность связи между костью и имплантатом из биоактивного материала значительно выше, чем с имплантатом из биоинертного материала. Существенным недостатком биоактивных материалов, ограничивающим их широкое применение в костном эндо-протезировании, является их невысокая механическая прочность. Сочетание биоактивных свойств гидроксилапатита с высокими механическими свойствами титана открывает большие перспективы увеличения продолжительности службы имплантатов [2].

Рентгеновским методом Ритвелда исследованы кристаллические структуры образцов плазменных покрытий гидроксиапатита (ГА) на титановой подложке. Выявлены изменения, как в структурно фазовом состоянии исходного материала, так и в кристаллической структуре ГА. Кристаллическая структура напыленных образцов ГА характеризовалась сильными искажениями основного элемента тетраэдрического кластера PO_4 и координационных многогранников кальция. Дефицит по Са, который связан, по-видимому, с частичным распадом ГА и выделением фаз, в которых относительное содержание кальция больше чем в ГА, приводит к сжатию каналов, образованных катионами Са. Как следствие, происходит искажение тетраэдров PO_4, имеющих связи с координационными многогранниками Са. По полученным результатам построена схема кристаллической структуры ГА, позволяющая интерпретировать происходящие структурные изменения.

Структура $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ характеризуется наличием двух вертикальных бесконечных структурных элементов:

- колонн, образованных кислородами О1, О2, О3 треугольных призм.
- каналов, сформированными треугольниками из катионов Са.

Указанные вертикальные элементы связаны между собой фосфатными тетраэдрами PO_4.

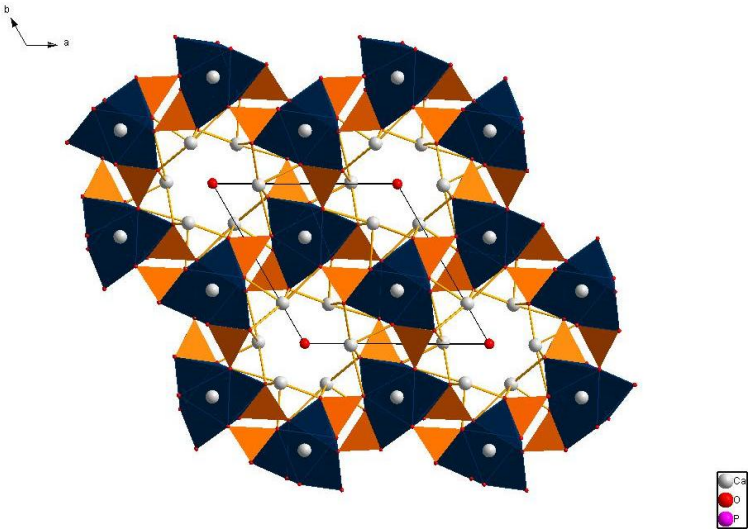


Рис. 1. Структура гидроксиапатита

Выполнена оценка искажений связей по Бауэру [3]. По уширению дифракционных линий оценивалось изменение параметров субструктуры и установлено что основной вклад в уширение вносят микронапряжения. Показано, что гидротермальная обработка приводит к практически полному восстановлению структуры ГА. Выполненное исследование демонстрирует устойчивость кристаллической структуры ГА по отношению к внешним воздействиям и ее способность к последующему восстановлению.

Литература

1. Данильченко С.Н. //Вісник СумДУ. Серия: Физика, математика, механика.- 2007.- №2.- С. 33-56.
2. Калита В.И. //Физика и химия обработки материалов.-2000.- №5, С. 28-45
3. Baur W.H. //Acta Cryst.- 1974.- B30.- P. 1195-1215.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ МОДЕЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ МЕДЬ-НИОБИЙ МЕТОДОМ «ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ» В РАМКАХ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИОБИЙ

Картамышев А.И., Марадудин Д.Н.

Научно образовательный и инновационный центр Наноструктурные материалы и нанотехнологии Национального исследовательского Белгородского государственного университета, г. Белгород, Россия.
firewitcher@mail.ru, maradudin@bsu.edu.ru

Ключевые слова: PAW, медь-ниобий, «первые принципы», межфазная граница

Большинство уникальных свойств композита Cu/Nb связанно со свойствами межфазных границ. Экспериментальные исследования в этом направлении затруднены из-за малой толщиной структурных элементов нанокомпозитов и атомных масштабов протекающих процессов. Поэтому компьютерное моделирование существенно облегчает исследование данных композитов. При этом моделирование удобно проводить методом молекулярной динамики с использованием потенциалов межатомных взаимодействий в системе Cu-Nb. При этом необходимо проводить тестирование данных потенциалов более точными методами. Например, одним из таких методов является метод расчетов "из первых принципов" в рамках функционала электронной плотности. Но расчеты "из первых принципов" требуют наличия собственных потенциалов межатомного взаимодействия – псевдо- или PAW-потенциалов. Для обоснования достоверности результатов расчетов с использованием данных потенциалов необходимо их тестирование

Таким образом, были поставлены следующие задачи:

- расчет постоянных решетки, модулей всестороннего сжатия, энергий связи Cu и Nb и сопоставление полученных результатов с экспериментом и расчетами других авторов;
- вычисление энергии когерентной межфазной границы $Cu_{ГЦК}\{111\}/Nb_{ГЦК}\{111\}$, а также сравнение полученных результатов с расчетами, проведенными с использованием тестируемого полуэмпирического потенциала.

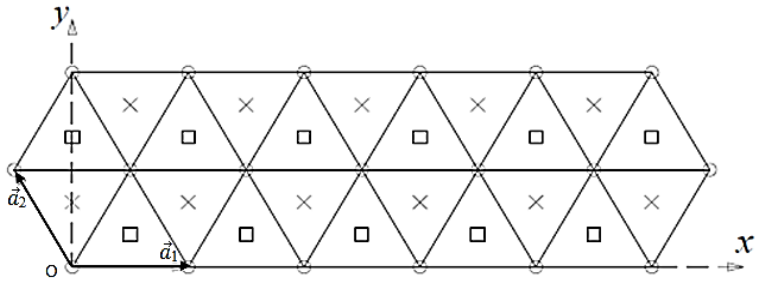


Рис. 1 Геометрия расчетной ячейки $Cu_{ГЦК}\{111\}/Nb_{ГЦК}\{111\}$

○ - слой A (1) - (0; 0), □ - слой B (2) - (2/3; 1/3), ╳ - слой C (3) - (1/3; 2/3)

Здесь указаны координаты атомов в базисе векторов трансляций. Плоскость (111) меди соседствует с плоскостью (111) ниобия. Расстояние между плоскостями равно $\frac{a}{\sqrt{3}}$, где a – постоянная решетки. Вектора трансляции имеют вид: $\vec{a}_1 = a/\sqrt{2}(1; 0; 0)$; $\vec{a}_2 = a/\sqrt{8}(-1; \sqrt{3}; 0)$; $\vec{a}_3 = na/\sqrt{3}(0; 0; 1)$. Где n – полный размер задаваемой ячейки по оси z в единицах межплоскостного расстояния. При проведении расчетов не применялась релаксация системы. Энергия межфазной границы определялась по следующей формуле

$$E_{int} = \frac{1}{2A}\left[E_{Cu/Nb} - (E_{Cu} + E_{Nb})\right] \quad (1)$$

где E_{int}– энергия межфазной границы, A – площадь элементарной ячейки в плоскости межфазной границы, $E_{Cu/Nb}$ – полная энергия пленки, содержащей межфазную границу, E_{Cu}, E_{Nb} – полная энергия того же числа атомов, что и в пленке с межфазной границей, но находящихся в идеальном объеме материала.

Все расчеты «из первых принципов» проводились с использованием программного пакета ABINIT [1]. Для PAW-потенциалов Cu и Nb использовалось GGA (generalized gradient approximation) приближение для обменно-корреляционного функционала [2, 3].

Таблица 1. Результаты расчетов постоянных решетки, модулей всестороннего сжатия, энергий связи Cu и Nb. TB – tight-binding parameterization, LDA – local density approximation, LAPW - linear augmented plane-wave method

Постоянная решетки a_0, Å					
Материал	Структура	Собственный расчет "из первых принципов"	Эксперимент	TB	LDA (LAPW)

Cu	ГЦК	3.633	3.615[4]	3.52[5]	3.52[5]
Nb	ОЦК	3.316	3.30[5]	3.25[5]	3.25[5]

Модуль всестороннего сжатия B, ГПа					
Материал	Структура	Собственный расчет "из первых принципов"	Эксперимент	TB	LDA (LAPW)
Cu	ГЦК	140.3	138.3[4]	189[5]	190[5]
Nb	ОЦК	165.7	170[5]	187[5]	193[5]

Энергия связи, эВ					
Материал	Структура	Собственный расчет "из первых принципов"	ab initio (LDA) (GP-LAPW)	TB	Эксперимент
Cu	ГЦК	-3.53	-3.540[4]	-3.540[4]	-3.540[6]
Nb	ОЦК	-7.76			-7.57[6]

Из представленных выше таблиц видно, что результаты, полученные при использовании метода расчетов "из первых принципов", достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для Cu и Nb. Следовательно, данный метод может быть использован для тестирования полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия Cu-Nb.

Таблица 2. Результаты расчетов энергии когерентной межфазной границы $Cu_{ГЦК}\{111\}/Nb_{ГЦК}\{111\}$

Количество слоев*	Энергия межфазной границы, Дж/м^2	
	Расчеты "из первых принципов"	Молекулярная динамика
12	-1.30	-2.29
18	-1.32	-2.29
24	-1.32	-2.29

*В каждом случае число слоев Cu и Nb одинаково

Из данной таблицы видно, что результаты расчетов, проведенных методом "из первых принципов" и методом молекулярной динамики с использо-

ванием полуэмпирического потенциала, достаточно хорошо согласуются друг с другом. По этой причине данный потенциал пригоден для моделирования системы Cu/Nb.

Литература

1. X. Gonze, et al. // Comp. Mat. Sci. – 2002. – 25. – С. 478-492.
2. P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – N24 – P. 17953-17978.
3. John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
4. Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A., Voter A. F., Kress J. D. Structural stability and lattice defects in copper: ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63. – 224106. – P. 5-8.
5. Michael J. Mehl, Dimitrios A. Papaconstantopoulos. Applications of a tight-binding total energy method for transition and noble metals: Elastic Constants, Vacancies, and Surfaces of Monatomic Metals // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – N7. – P. 4519-4530.
6. А. Г. Липницкий, И. В. Неласов, Д. Н. Клименко, Д. Н. Марадудин, Ю. Р. Колобов. Молекулярно-динамическое моделирование многослойного композита Cu/Nb // *Материаловедение*. – 2009. – № 6. – С. 7-10.

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ CaF_2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ПРОЦЕССЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Кацюба А.В., Крупин А.Ю., Кудаев С.С.

Новосибирский государственный технический университет
kacuba@ngs.ru; mirazh@eml.ru; paradilldel@yandex.ru

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, влияние пучка электронов

Диэлектрические эпитаксиальные пленки фторидов кальция и бария могут применяться для создания структур полупроводник на диэлектрике. Наиболее перспективные из них - структуры $Si/CaF_2/Si(100)$ и $PbSnTe/BaF_2/CaF_2/Si(100)$, которые используются соответственно для создания быстродействующих радиационно-стойких СБИС и монолитных интегральных матричных фотоприемных устройств (ФПУ).

Структуры $CaF_2/Si(100)$ выращивались в двухмодульной установке МЛЭ «Катунь - 100», при температуре подложки 500^0C и скорости осаждения ~0,2 мкм/час. На заключительном этапе роста CaF_2 включалась электронная пушка на 10 минут при ускоряющем напряжении 18,5 кВ и токе пучка 54 мкА. После рост останавливался, подложка смещалась и опять подвергалась воздействию электронного пучка в течение 10 минут. На втором этапе температура подложки увеличивалась на 100^0C, подложка смещалась, и электронный луч так же в течении 10 минут взаимодействовал с поверхностью в отсутствии потока CaF_2. Далее пластина $CaF_2/Si(100)$ извлекалась из установки МЛЭ, и проводились исследования морфологии экспонированных и не экспонированных участков поверхности слоев CaF_2 с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47H.

На рис. 1 показана структура поверхности CaF_2 без воздействия на нее луча дифрактометра, на рис. 2 электронный луч воздействовал на поверхность в процессе роста. Если сравнивать профили поверхности рис. 1 и рис. 2 высота островков увеличивается, структура кардинальным образом меняется, появляются углубления вследствие воздействия электронов. Если на поверхности без воздействия электронного пучка средняя высота островков составляла 14 нм, а максимальная 48 нм то при воздействии потока электронов, при росте CaF_2 средняя высота островков составляет 42 нм, а максимальная 137 нм.

При воздействии быстрых электронов на CaF_2 без роста рис. 3, при той же температуре видно, что высота островков увеличивается по сравнению с тем, когда с воздействием пучка электронов производился рост, так же появляются «кратеры» глубиною до 70 нм. При увеличении температуры подложки рис. 4 глубина, размер и концентрация «кратеров» увеличивается.

По нашему предположению в отсутствии молекулярного потока CaF_2 может происходить процесс диссоциации и последующей десорбции фтора, и вероятно частичная потеря аморфизованного кальция, что приводит к возникновению

«кратеров». Наличие молекулярного потока CaF_2 рис. 2 частично «залечивает» кратеры на поверхности.

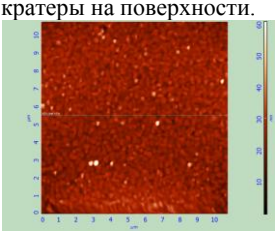
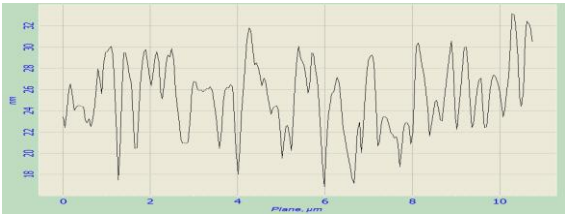


Рис. 1. изображение CaF_2 на Si (100) без воздействия ДБЭ T=500^{0}C



Профиль поверхности CaF_2 без воздействия ДБЭ

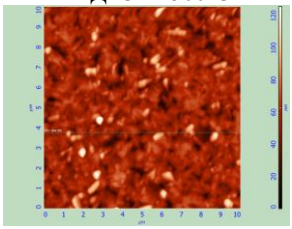
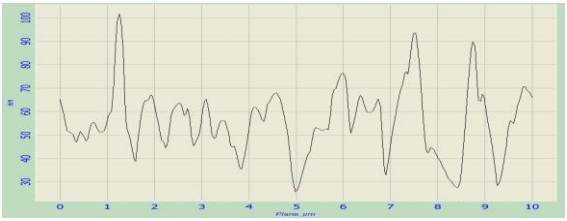


Рис. 2. Изображение CaF_2 на Si (100) с воздействием ДБЭ в процессе роста. T=500^{0}C



Профиль поверхности CaF_2 с воздействием ДБЭ в процессе роста

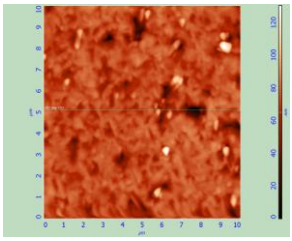
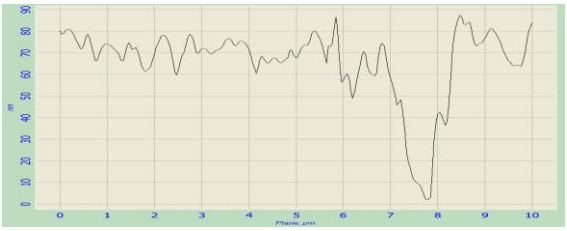


Рис. 3. Изображение CaF_2 на Si (100) с воздействием ДБЭ без роста. T=500^{0}C



Профиль поверхности CaF_2 с воздействием ДБЭ без роста

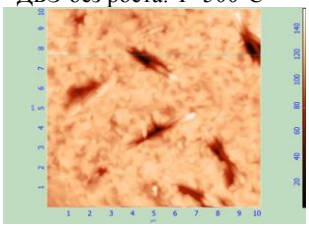
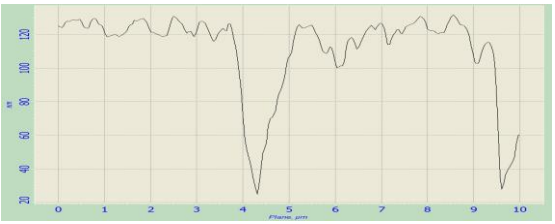


Рис. 4. Изображение CaF_2 на Si (100) с воздействием ДБЭ без роста.T=600^{0}C



Профиль поверхности CaF_2 с воздействием ДБЭ без роста

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Кедин Н.А., Николаенко И.В., Швейкин Г.П.

Институт химии твердрго тела УрО РАН г. Екатеринбург
benny-rey@mail.ru

Ключевые слова: карбид вольфрама, ультрадисперсный порошок, синтез

Карбид вольфрама является самым тугоплавким соединением из известных карбидов на сегодняшний день и одним из наиболее твердых материалов при низких температурах, сравнимым по твердости с алмазом. Его используют при изготовлении твердых сплавов с различными металлическими добавками, которые значительно улучшают такие характеристики материала как – вязкость, пластичность и термостойкость. Технологические приёмы улучшения потребительских свойств вольфрамовых твердых сплавов продолжают совершенствоваться и особое внимание уделяется разработкам твердых сплавов, созданных из ультра- и нанодисперсных материалов.

В работе выполнен систематический синтез ультрадисперсного порошка карбида вольфрама из осажденной на углеродный носитель вольфрамовой кислоты с применением микроволновой термообработки. Для получения свежеосажденной вольфрамовой кислоты использовали водные растворы вольфрамата аммония концентрацией 38-40 г/л (в перечете на WO_3) и соляной кислоты концентрацией 180-200 г/л. Осаждение проводили на “инертном” в данных условиях носителе в соответствии со стехиометрией реакции:

$$(NH_4)_2WO_4 + 2HCl + 4C = H_2WO_4 \,||\, 4C + NH_4Cl \qquad (1)$$

В качестве инертного носителя использовали ультрадисперсную ацетиленовую сажу, которую вводили в концентрированный раствор соляной кислоты до проведения осаждения в соотношении $WO_3 \div C$ = 1÷1-8 моль/моль. Количество вводимого в прекурсор углерода рассчитывали с учетом стехиометрии реакций образования: WO_2, W, W_2C и WC.

Полученные свежеосажденные образцы прекурсора отмывали методом декантации до нейтральной среды и затем отфильтровывали. Термолиз и карбидизацию прекурсора выполняли в микроволновой муфельной печи “СВЧ-лаборант” фирмы ООО “НПО “Урал- Гефест”.

В результате проведенных исследований установлено, что в обычных условиях синтеза прекурсора, не зависимо от количества инертного носителя, кристаллы вольфрамовой кислоты формируются в моноклинной модификации. Средние размеры частиц вольфрамовой кислоты в сферическом приближении характеризуются диаметром ~ 200 нм и толщиной пластин от 10 до 50 нм. Размеры частиц оценивались планометрически по фотографиям с РЭМ, на основе замеров для более чем 400 частиц. Во время термолиза вольфрамовой кислоты в присутствие сажи происходит образование промежуточных про-

дуктов - гидратов оксида вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot 0{,}33\ H_2O$. Заканчивается процесс термолиза формированием однофазного триоксида вольфрама. Процесс восстановления безводного оксида вольфрама (VI) протекает до образования металлического вольфрама кубической модификации через промежуточные оксидные фазы $W_{18}O_{49}$ и WO_2. При более высокой температуре происходит карбидизация металлического вольфрама с формированием однофазного конечного продукта карбида вольфрама через полупродукт W_2C. По результатам рентгенофазового анализа образующийся однофазный карбид вольфрама WC кристаллизуется в гексагональной ячейке. Изображение частиц, полученного карбида вольфрама (рис. 1), показывает, что формируются в основном частицы округлой формы, и их средний размер составляет ~350 нм. Удельная поверхность ультрадисперсного порошка карбида вольфрама варьируется в диапазоне 5-15 $м^2/г$ в зависимости от количества углерода, вводимого в исходный прекурсор. Весь спектр полученных соединений вольфрама, зафиксированных в процессе синтеза в микроволновой муфельной печи от свежеосажденной вольфрамовой кислоты на углеродном носителе до конечного продукта – ультрадисперсного порошка карбида вольфрама, можно представить в виде следующей цепочки:

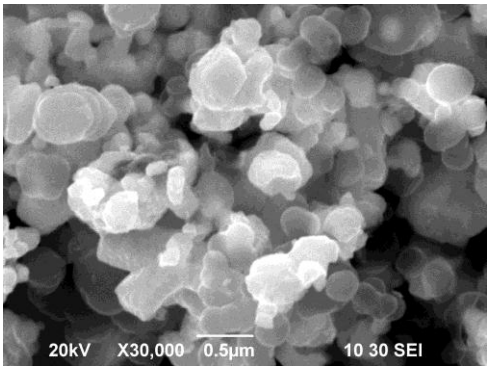


Рис. 1. Электронные изображения частиц карбида вольфрама.
SEM JEOL GSM-6390LA

$$H_2WO_4 \| (1\text{-}8)C \rightarrow WO_3 \cdot H_2O \rightarrow WO_3 \cdot 0{,}33H_2O \rightarrow WO_3 \rightarrow W_{18}O_{49} \rightarrow WO_2 \rightarrow W \rightarrow W_2C \rightarrow WC.$$

Использование инертной добавки при осаждении позволяет адсорбировать частицы вольфрамовой кислоты на поверхности сажи и тем самым снижать агломерацию частиц кислоты и получать порошкообразный прекурсор для синтеза карбида вольфрама. Предложенным способом можно получать ультрадисперсный карбид вольфрама с высокой поверхностной активностью.

Работа выполнена в рамках проекта НШ-5669.2012.3.

НАНОХИМИЯ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кёниг Н.Б., Куликов Л.М., Аксельруд Л.Г.[1]

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина
[1]Львовский национальный университет им. И. Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина
sem_kob@ipms.kiev.ua

Ключевые слова: графеноподобные наночастицы, нанотехнология, дихалькогениды молибдена и вольфрама, твёрдые растворы

Графеноподобные 2H-MCh_2 (M = Mo, W; Ch = S, Se) и их твёрдые растворы замещения 2H-$MS_{2-x}Se_x$ (M = Mo, W; $0 \le x \le 2$; структурный тип 2H-MoS_2) – перспективные объекты исследований нанохимии дихалькоге-нидов d-переходных металлов и их наноструктурного материаловедения, в частности, для создания многофункциональных наноматериалов различ-ного назначения: 1. твёрдые, радиационно-стойкие, электропроводящие наносмазки для космических и наземных условий эксплуатации при высо-ких и низких температурах, в атмосфере водорода и медицинском обору-довании; добавки к промышленным маслам и смазкам для улучшения их триботехнических параметров (авиакосмическая техника, машиностроение, нефте- и газодобыча, транспорт, военная техника, металлургия и т.п.); 2. наноматериалы для преобразователей энергии (химические источники тока, фотоинтеркаляционные преобразователи солнечной энергии, сол-нечные батареи); 3. наноматериалы с повышенным содержание водорода и сенсоры (водородная энергетика); 4. наноматериалы, обладающие свойст-вами суперамортизаторов при очень больших нагрузках (до 40 ГПа, «наноброня»); 5. нанокатализ, фотокатализ на полупроводниковых наночас-тицах (в видимой области спектра): водородная энергетика, экология (очистка сточных вод); 6. теплоизоляционные наноматериалы с рекордно низкими значениями теплопроводности; магнитные наноматериалы;
7. наноэлектроника (создание полевых транзисторов, интегральных схем, гетеропереходов с участием графена); 8. полупроводниковые наномембраны (механические и термоэлектрические устройства, наноэлектроника, оптоэлектроника, фотоника); 9. химические источники тока высокой ёмкости (нанокомпозиты графен / графеноподобный MoS_2: литиевые химические батареи, суперконденсаторы); 10. нанокомпозиты: биосовместимые нано-материалы (бионанокомпозиты медицинского назначения: антифрикцион-ные покрытия, терапия); нанокомпозиты MoS_2 / C (значительная электро-каталитическая активность в реакциях получения водорода).

Графеноподобные наночастицы 2H-MCh_2 (“inorganic graphene-like nanostructures”; “ultrathin nanosheets”; «слоистые, двумерные (2D), квази 2D наноструктуры») синтезированы по собственной лабораторной нанотех-нологии с использованием химического осаждения из газовой фазы (CVD). Наносинтез по схеме «снизу–вверх» (послойная самосборка нанослоев Ch–M–Ch) позволяет получать гомогенные графеноподобные 2H-MCh_2 в достаточном количестве с экстремально малыми средними размерами анизотропных наночастиц (~ 1 нм в кристаллографическом направлении [013]). Средние размеры анизотропных наночастиц эффективно регулиру-ются в широких пределах (для направлений [013] и [110]; по данным рентгеновских и электронномикроскопических исследований): для 2H-MoS_2 $d_{[013]}$=2,7(2)–4,7(2) нм, $d_{[110]}$=8,5(4)–53(3) нм; 2H-WS_2 $d_{[013]}$=2,7(2)–75(5) нм, $d_{[110]}$=7,9(4)–123(8) нм; 2H-$MoSe_2$ – $d_{[013]}$=5,2(3)–44(3) нм, $d_{[110]}$= =25,4(1,6)–50(3) нм; 2H-WSe_2 – $d_{[013]}$=4,5(3)–33(2) нм, $d_{[110]}$=18,7(1,2)–82(5) нм.

Графеноподобные наночастиц твёрдых растворов замещения 2H-$MoS_{2-x}Se_x$ и 2H-$WS_{2-x}Se_x$ ($0 \le x \le 2$) получены использованием выше-упомянутой нанотехнология с целью регулирования их полупроводниковых свойств, а также изучения влияния природы халькогена на процесс и меха-низм наносинтеза, тип наночастиц, средние размеры и их анизотропность.

По оценочным данным минимальное число нанослоев Ch–M–Ch (коаксиально оси Z, т.е. параметру *c* элементарной ячейки) для графеноподобных наночастиц 2H-MoS_2 составляет 4–8, 2H-WS_2 – 4–12, 2H-$MoSe_2$ – 8–10, 2H-WSe_2 – 8–12, 2H-MoSSe – 8, 2H-WSSe – 56.

По данным рентгеновских исследований анизотропных наночастиц 2H-$MoS_{2-x}Se_x$ установлено, что в исследуемых условиях синтеза, аналогичных с таковыми для наносинтеза 2H-$MoCh_2$, происходит образование графеноподобных наночастиц твёрдых растворов 2H-$MoS_{2-x}Se_x$ во всем концентрационном интервале ($0 \le x \le 2$), их средние размеры в направле-ниях [013] и [110] составляют: $d_{[013]}$=2,9(2)–60,5(4) нм; $d_{[110]}$=10,4(6)–126(8) нм. Образование наночастиц 2H-$WS_{2-x}Se_x$ зафиксировано только для определенных составов: x = 0; 1; 1,75; 2 ($d_{[013]}$=3,9(2)–35(2) нм; $d_{[110]}$=8,1(3)–21,5(1,3) нм). Показано, что кристаллическая структура наночастиц 2H-WSSe является сложной и может быть охарактеризована статистическим или упорядоченным распределением атомов S и Se в различных позициях (рентгеноструктурный анализ: полнопрофильный метод, пакет собственных программ структурных расчетов WinCSD).

Предполагается, что при переходе от микронных порошков к графеноподобным наночастицам 2H-MCh_2 и 2H-$MS_{2-x}Se_x$, а также статистическом замещении атомов S на Se будут осуществляться радикальные изменения структурно-чувствительных полупроводниковых свойств. Последние могут эффективно регулироваться составом твёрдых растворов, типом наноструктур, размерами наночастиц и особенностями их реальных наноструктур.

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ СВОБОДНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ГРАФЕНОВЫХ ПЛЁНОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАНОДИАГНОСТИКЕ

Кириленко Д.А., Дидейкин А.Т., Ситникова А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
zumsisai@gmail.com, Dideikin@mail.ioffe.ru, sitnikova@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: графен, тонкие плёнки, нанодиагностика

Графен, как сверхтонкий материал, находит различные функциональные применения, в том числе, в качестве тонкой подложки для исследования материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Чем тоньше подложка, тем меньшие искажения она вносит в контраст электронно-микроскопических изображений, что особенно важно при исследовании различных нано- и биоматериалов.

Наиболее производительным и экономически эффективным методом получения графена является химическая эксфолиация графита. Но средний размер пластин графена, получаемых в результате, относительно мал и не превосходит 10-30 мкм, что затрудняет их непосредственное использование. Однако, из получаемой суспензии микропластин графена можно синтезировать сплошную плёнку практически значимого размера. Представленные в литературе методы позволяют получать сплошные плёнки толщиной не менее нескольких нанометров и имеют общий недостаток в том, что плёнка образуется в непосредственном контакте с технологической подложкой. Это требует дополнительной операции переноса плёнки, что в целом усложняет процесс и особенно проблематично в случае сверхтонких плёнок.

В данной работе предлагается метод прямого синтеза свободной ультратонкой графеновой плёнки. Синтез осуществляется на металлической сетке, так что её ячейки в результате оказываются затянутыми сплошной плёнкой. Толщина плёнки достигает 1 нм, и, таким образом, представляет собой самую тонкую графеновую бумагу из представленных в литературе. Хотя размеры непрерывной области сравнительно невелики – к настоящему моменту удалось получить плёнку размером 0,5мм×0,5мм.

Данные плёнки были исследованы методом ПЭМ, таким образом была определена толщина и исследована структура плёнки (рис. 1). Также было опробовано применение данных плёнок в качестве прозрачной подложки для исследования нано- и биоматериалов. В силу малой толщины данные плёнки превосходят по эффективности тонкие мембраны, представленные на рынке, уступая лишь некоторым способам использования отдельных микропластин графена. Последние, в свою очередь, являются значительно более трудоза-

тратными как при изготовлении таких подложек, так и при непосредственном их использовании в исследованиях.

Данные плёнки являются устойчивыми по отношению к воде, спиртам и, в некоторой степени, к кислотам, что позволяет применять их для исследований широкого спектра материалов (рис. 2).

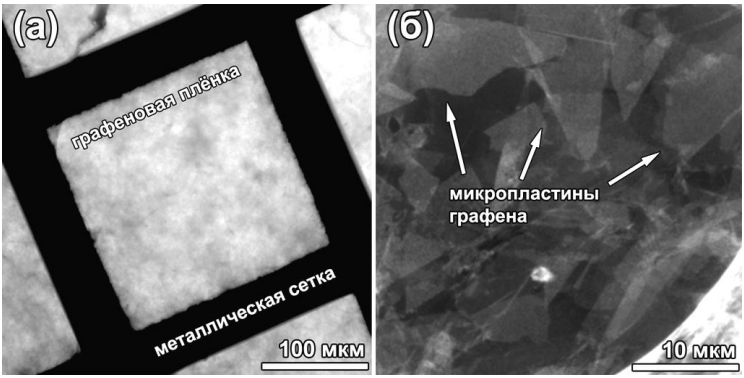


Рис. 1. Ультратонкая графеновая плёнка. (а) – ПЭМ-изображение плёнки сформированной на металлической сетке. (б) – темнопольное ПЭМ-изображение показывает некоторые из отдельных микропластин, составляющих плёнку

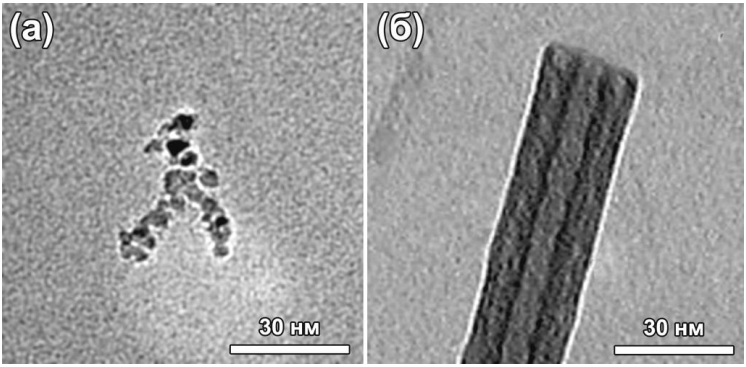


Рис. 2. Примеры использования данных плёнок в нанодиагностике. Из-за малой толщины такая подложка вносит лишь незначительные искажения в контраст на ПЭМ-изображниях. (а) – изображение кластера ультрадисперсных алмазов. (б) – изображение хризотиловой нанотрубки

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ

Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, ул. Косыгина 4
kirsankin@mail.ru

Ключевые слова: металлические наночастицы, адсорбция, кинетика взаимодействия

Использование в качестве катализаторов металлических наночастиц позволяет резко увеличить эффективность химических превращений. Однако в большинстве случаев физико-химические характеристики наночастиц, использующихся в качестве катализаторов, остаются неизвестными. В нашей работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии и Оже-спектроскопии были определены размеры и структура наночастиц Au, Ni и Pt, расположенных на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (0001), их электронное строение.

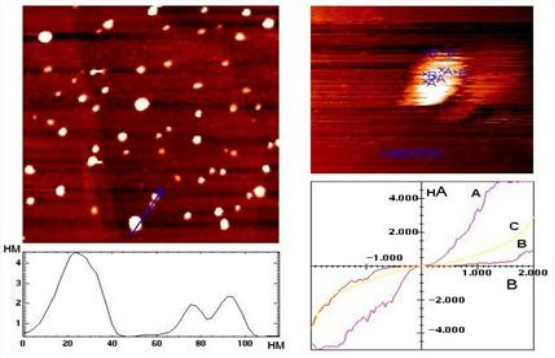


Рис. 1. Единичные наночастицы на основе никеля, нанесенные на поверхность графита (размер кадра - 481 x 481 нм) и профиль образца вдоль стрелки, указанной выше (слева); топографическое изображение наночастицы на основе никеля и вольтамперные зависимости, измеренные на наночастице (A и B) и графите (C) (справа)

Исследовавшиеся образцы изготавливались методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД), разработанным в ФТИ им. А.Ф.Иоффе. Метод ЛЭД позволил дозировано нанести на поверхность пиролитического графита наночастицы золота, никеля и платины. Топографические измерения, выполненные в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 1 \times 10^{-10}$ Тор) на сканирующем туннельном микроскопе «Omicron» (Omicron Nanotechnology), показали, что

в зависимости от условий нанесения на поверхности графита могли формироваться покрытия как в виде тонких пленок, состоящих из наночастиц, так и изолированных наночастиц (рисунок 1, слева). Было установлено, что наночастицы имеют сферическую форму. Характерные размеры наночастиц золота составляют 2-3 нм, в то время как размеры наночастиц на основе никеля и платины колеблются в пределах от 2 до 20 нм.

Измерения вольтамперных зависимостей наноконтакта СТМ в различных точках на поверхностях образцов, показали, что проводимость наночастиц золота превышает проводимость графита и соответствует чистому металлу. В то же время, вольтамперные зависимости наночастиц на основе никеля и платины имеют участок с нулевой проводимостью, который обычно рассматривается как запрещенная зона. Это означает, что наночастицы никеля и платины окислены. Также было обнаружено, что большинство наночастиц никеля и платины имеют мозаичную структуру, то есть состоят из областей с разной проводимостью, а, соответственно, и различными физико-химическими свойствами (рис. 1, справа).

Химические свойства наночастиц изучались на примере взаимодействия с молекулярным водородом. Было обнаружено, что адсорбция молекулярного водорода на наночастицах золота приводит к снижению проводимости, что свидетельствует о том, что водород адсорбируется на наночастицах золота даже при комнатной температуре, в отличие от упорядоченной поверхности монокристаллического золота. Адсорбция водорода на наночастицах никеля приводит к увеличению проводимости.

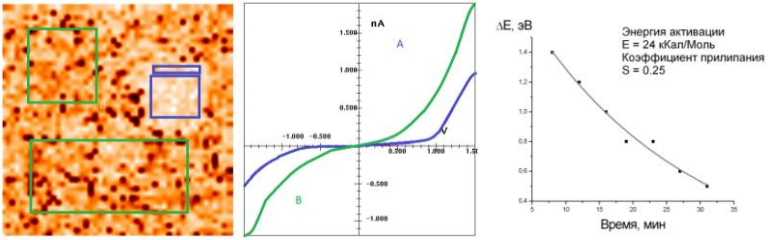


Рис. 2. Единичная наночастица платины на поверхности графита. Слева: вольтамперные зависимости, усредненные по многим кривым на наночастице (А) и на участке чистого графита (В). Справа: зависимость ширины запрещенной зоны от времени экспозиции в атмосфере водорода

С помощью СТМ впервые была исследована динамика взаимодействия водорода с единичной окисленной наночастицей платины (рис. 2, слева). По экспериментальным данным были определены эффективная энергия взаимодействия $E_{эфф}$ = 24 ккал/моль и средний коэффициент прилипания S = 0.25 (рис. 2, справа).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

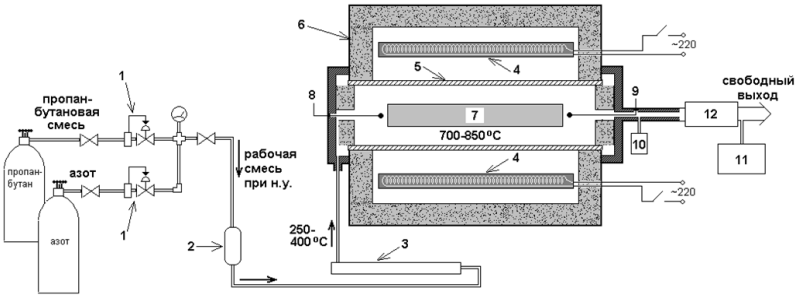
Кияшко М.В., Гринчук П.С.

Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси. 220072, Беларусь, Минск, ул. П.Бровки, 15
gps@hmti.ac.by, manilmsteen@tut.by

Ключевые слова: углерод, нановолокна, CVD, катализатор, водород

Получение углеродных наноматериалов представляет большой практический интерес благодаря ряду их уникальных свойств. Одним из основных методов получения таких материалов является CVD. В данной работе для CVD метода экспериментально исследуется кинетика роста углеродных нановолокон на поверхности катализатора. Главный прикладной аспект этой проблемы – определение характерного времени эффективного роста углеродных нановолокон на подложке, по истечении которого дальнейший их рост малоэффективен.

Для исследования образования углеродных наноматериалов создана экспериментальная установка с проточным реактором – кварцевой трубой, помещенной в электропечь с ИК нагревом (рис. 1). В реактор при атмосферном давлении подается предварительно перемешанная смесь углеводородного и инертного (аргон или азот) газов. Температура в реакторе поддерживается постоянной и может варьироваться в пределах 700-900°С. Внутри реактора размещается каталитическая подложка, на которой и происходит осаждение углеродных нановолокон после пиролитического разложения газообразного углеводорода.

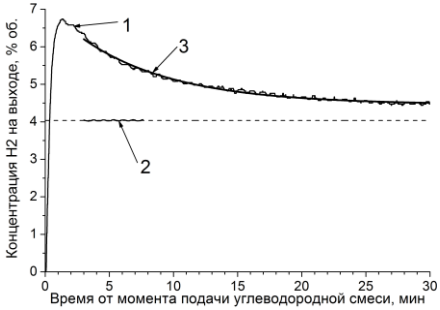


1 – регуляторы расхода газов; 2 – смеситель; 3, 4 – нагреватели; 5 – реактор; 6 – теплоизоляция; 7 – каталитическая подложка; 8, 9 – термопары; 10 – датчик давления; 11 – газоанализатор; 12 – охладитель

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Перед подачей в реактор рабочая смесь нагревается до 250-400°С в дополнительном нагревателе. В процессе эксперимента непрерывно измеряются и сохраняются в памяти компьютера температуры и давление в реакторе, концентрация водорода в смеси на выходе, расходы газов и ряд других параметров. Изменение концентрации водорода во времени при постоянных параметрах осаждения может служить индикатором интенсивности пиролиза и, следовательно, эффективности образования углерода на подложке.

Пиролиз происходит не только на каталитической поверхности, но и в объеме реактора. Поэтому необходимо разделить объемные и поверхностные реакции. С этой целью проводились эксперименты с каталитической подложкой (нержавеющая легированная сталь) и без нее. В обоих случаях в реактор подавался азот с расходом 3 л/мин и пропан-бутановая смесь с расходом 1 л/мин. Газ предварительно подогревался до 360°С, в реакторе поддерживалась температура 775°С. Концентрация водорода в случае без подложки держалась на постоянном уровне 4,0 об.% (кривая 2 на рис. 2). В случае с подложкой наблюдалось пиковое поведение концентрации водорода с последующим снижением до значений, близких к концентрации для случая без подложки (кривая 1). Начальный рост концентрации связан с эффектом перемешивания газовой смеси, которое в данном эксперименте длилось около 100 секунд. Дальнейшее падение концентрации водорода является экспоненциальным. Привлечение соответствующих математических моделей данного процесса позволяет определить характерное время зарастания каталитической поверхности по показателю экспоненты. Характерная фотография СЭМ получаемого в экспериментах углеродного материала представлена на рис. 3.



1 – с подложкой; 2 – без подложки; 3 – экспоненциальная аппроксимация

Рис. 2. Концентрация водорода в выходной газовой смеси

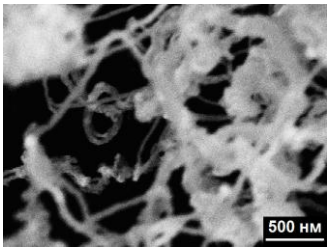


Рис. 3. Фотография СЭМ углеродных нановолокон, образующихся на подложке из нержавеющей стали

РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ЛЕНТЫ NIW ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ И РОСТ ЗАТРАВОЧНОГО БУФЕРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ВТСП

Клевалина Л.В., Строев А.М., Черных И.А., Занавескин М.Л.

НИЦ «Курчатовский институт»,
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
lida@klevalina.ru

Ключевые слова: ВТСП провода второго поколения, буферные слои, эпитаксиальный рост, поверхность, оксид иттрия, текстурированные ленты

Провода на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) широко используются в технической сверхпроводимости при создании таких устройств, как генераторы, трансформаторы, токоограничители и т.д. ВТСП провода 1-го поколения изготовляют по технологии «порошок в трубе» на основе серебряной матрицы. В ВТСП проводах 2-го поколения используется текстурированный слой сверхпроводника, поэтому, благодаря анизотропии ВТСП свойств, получены критические характеристики более чем на два порядка превосходящие характеристики проводов 1-го поколения.

На текстурированных подложках RABiTS различными методами формируют один или несколько буферных слоев, затем слой сверхпроводника. Буферные слои выполняют несколько функций: обеспечивают эпитаксиальный рост сверхпроводящего слоя, предотвращают взаимодействие между подложкой и последующими слоями, обеспечивают согласование параметров кристаллических решеток. В качестве сверхпроводящего слоя используются соединения системы Re-Ba-Cu-O, где Re – редкоземельный металл. Благодаря использованию буферных слоев на текстурированной подложке формируется текстурированный слой сверхпроводника.

В качестве первого (затравочного) буферного слоя на подложках RABiTS чаще всего используют слой оксида иттрия или оксида церия. Состояние поверхности подложки и условия формирования затравочного слоя играют ключевую роль в формировании полной архитектуры буферной системы и ВТСП слоя.

В нашей работе в качестве подложек использовались текстурированные ленты (RABiTS) из сплава никеля, легированного пятью атомарными процентами вольфрама, производства фирмы Evico. Была исследована поверхность после различной подготовки подложки перед нанесением затравочного буферного слоя. На поверхности подложки существует естественный оксидный слой, который препятствует эпитаксиальному росту буферного слоя. В нашей работе показано, что избавиться от слоя оксида можно при помощи отжига подложки в высоком вакууме или восстанавливающей среде, газовой смеси 96%Ar+4%H_2. Подложки отжигали при температурах от 560ºС

до 760ºС, на подложках методом импульсного лазерного осаждения был сформирован эпитаксиальный затравочный буферный слой Y_2O_3.

При помощи дифракции быстрых электронов на отражение (RHEED) была исследована поверхность подложки при различной температуре отжига. На неотожженых подложках не удается получить рефлексы, соответствующие кристаллической решетке никеля, это связано с наличием на поверхности аморфного слоя оксида никеля. При нагреве до температуры выше 600-640ºС появляются рефлексы соответствующие кубической текстуре, изображение (рис.1а). При нагреве до 760ºС линии вырождаются в рефлексы (рис.1б), что объясняется дальнейшим развитием рельефа поверхности ленты, рельеф поверхности вырождается в террасную структуру.

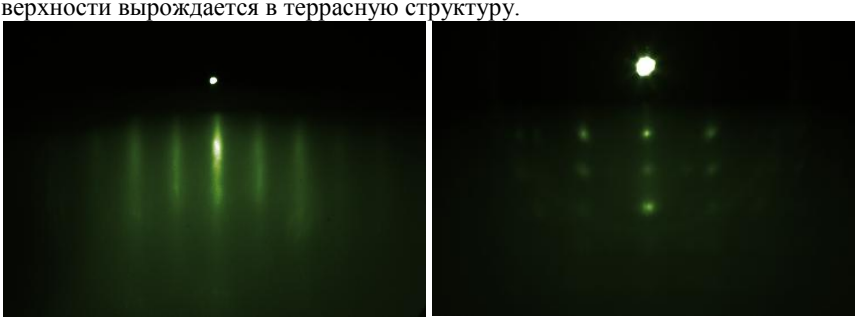


Рис. 1. RHEED изображение ленты NiW, отожженной при температуре а) 640 ºС, б) 760ºС

Однако для роста слоя Y_2O_3 в вакууме с нужной кристаллографической ориентацией необходима температура не менее 680ºС. Поэтому была определена оптимальная температура отжига, при которой достигается гладкая поверхность подложки и при которой слой Y_2O_3 формируется с нужной кристаллографической ориентацией. Также была исследована зависимость шероховатости слоя Y_2O_3 от различных условий подготовки подложки.

При помощи дифракции быстрых отраженных электронов были исследованы начальные стадии роста пленки Y_2O_3, при высоких температурах отжига подложки было показано сглаживание поверхности затравочным слоем.

Исследования показали развитие поверхности ленты NiW при отжиге в различных условиях. Были определены условия, при которых лента имеет наиболее гладкую поверхность, однако условия формирования слоя Y_2O_3 не позволяют формировать затравочный буферный слой при этих температурах. Также были определены условия, при которых поверхность вырождается в террасную структуру, и были исследованы начальные стадии роста пленки Y_2O_3.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСИСТЕМЫ ZrO_2-Y_2O_3

Клевцова Е.В., Кульков С.Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, г.Томск, пр. Академический 2/4
Egorenkova112@yandex.ru,
634055, Россия, г.Томск, мкр. Академический, 112

Ключевые слова: обратное химическое осаждение, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия

В настоящее время большой интерес для исследования представляют порошки на основе ZrO_2, синтезированные методом обратного химического осаждения. Метод позволяет получать гомогенные порошки сложного состава в промышленных масштабах с заданными структурой и свойствами. Особенностью данного способа синтеза является поддержание pH-среды осаждения на определенном уровне, что позволяет осаждаться нескольким компонентам одновременно и приводит при последующей термической обработки к образованию высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2. Полученные, подобным способом, материалы используются при синтезе керамики с высокими механическими характеристиками. Структура и механические свойства таких материалов будут зависеть от режимов их спекания. Актуальным является исследование поведения исходного материала при отжигах в широком температурном интервале, так как эти данные позволяют определить наличие эндо- и экзотермических реакций, которые могут привести к изменению химического состава и, как следствие, свойств спеченного материала.

Термогравиметрические (ТГ) исследования порошков ZrO_2-Y_2O_3, синтезированных из азотнокислых солей циркония и иттрия методом обратного осаждения, полученного с использованием ультразвукового диспергирования (УЗД) [1], так и без него, показали, что процесс нагрева таких порошков в интервале температур 20–1400˚С сопровождается потерей массы ~ до 30%, однако, она происходит неравномерно в исследуемом температурном интервале: наиболее интенсивная потеря массы наблюдается в интервале температур 20–465˚С, при дальнейшем ее увеличении потеря массы проб практически не наблюдается.

Проведенная дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) порошков ZrO_2-Y_2O_3 показала, что на экспериментальных кривых, наблюда-

ется один эндотермический и два экзотермических эффекта. Положение данных эффектов на кривых ДСК соответствует температурным интервалам, в которых, согласно результатам ТГ анализа, наблюдалась интенсивная потеря массы. Первый пик расположен в температурном интервале 20–200˚С. Данный эндотермический эффект связан с потерей адсорбированной, структурно-связанной воды и с выделением кислорода. Второй и третий, более узкие и интенсивные, пики, наблюдаемые в температурных интервалах 200–380˚С и 380–465˚С, связаны с процессами структурного превращения, сопровождаемыми экзотермическими эффектами и процессом дегидратации, проходящим с поглощением тепла. Кроме того, при данных температурах происходит активное выделение оксидов азота за счет разложения остаточных нитратов исходных солей. Данный факт подтвержден результатами исследований порошков, полученными из масс-спектрометрии газов, выделявшихся при нагреве порошков.

Оценка энергии активации фазовых переходов для порошков ZrO_2, проведенная по методике [2,3] показала, что в интервале температур первого экзотермического эффекта она соответствует энергии активации роста зерна при малых температурах отжига, оцененной по зависимости изменения размеров ОКР [4]. Энергии активации в интервале температур второго экзотермического эффекта соответствует энергии активации роста зерна при высоких температурах отжига [4]. Полученные результаты позволяют подтвердить приведенное в [4] предположение о том, что при низких и высоких температурах (в частности, от 20 до ~450˚С и от ~450 до 1400˚С) реализуются разные механизмы диффузии: при низких температурах поверхностная диффузия, а при увеличении температуры рост зерна начинает определяться объемной диффузией.

Литература

1. Патент РФ на изобретение № 2425803. Клевцова Е.В., Буякова С.П., Козлова А.В., Кульков С.Н., Мельникова Г.В., Молчунова Л.М., Орлов А.С., Соболев И.А. Способ получения нанокристаллических порошков оксидов металлов.
2. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Ж. технической физики. –2002. –Т.–72. –вып.7. –С.86–91.
3. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров //Л. –Химия. –1990. –255с.
4. С.Н. Кульков, Е.В. Клевцова Структура и свойства $ZrO_2 – Y_2O_3$ и их изменение после низкотемпературных отжигов // Перспективные материалы. – 2012. №2. –С.51–54.

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Mn-Ce-Zr-O

Клеусов Б.С., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Михайличенко А.И.

РХТУ им Д.И. Менделеева
125480, г. Москва, Ул. Героев-Панфиловцев, д. 20, УЛК, каф. ТНВ,
el-liberman@mail.ru

Ключевые слова: твердые растворы, диоксид церия, окисление монооксида углерода

Церийсодержащие твердые растворы является ключевым компонентом современных катализаторов детоксикации газовых выбросов. Одной из перспективных систем является наноструктурированныйтвердый раствор $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$, проявляющий высокую каталитическую активность в самых разнообразных химических процессах. Однако существенным недостатком является недостаточно высокая термическая стабильность. Известно, что введение в состав твердых растворов диоксида циркония позволяет повысить термическую стабильность.В данной работе рассматривается синтез и исследование каталитической активности Mn-Ce-Zr-O в реакции окисления моноксида углерода.

Растворы нитратов церия, цирконила и ацетата марганца смешивали в мольном соотношении Mn:Ce:Zr = 45:45:10. Для осаждения малорастворимых соединений металлов использовали 5%-ный раствор гидроксида аммония. В процессе соосаждения добавлялся концентрированный (35 % масс.) раствор пероксида водорода в соотношении $H_2O_2/(Mn+Ce+Zr) = 1$. Процесс проводили при постоянном перемешивании при температуре 40°C. При этом pH среды составляло 9-10, что соответствует полному осаждению ионов металлов. Осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 часа. Затем фильтровали на вакуум-фильтре, промывали, сушили при температуре 100ºC в течение 20 часов и прокаливали при температурах 400-800°C в течение 3 часов. Термический анализ полученных соединений проводили дериватографе Q-1500D. Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200e. Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ, средний размер мезопор - методом BJH. Фазовый состав изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дрон-3 с монохроматическим CuK_α-излучением. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO определяли проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%.): оксид углерода (II) – 4,1; кислород – 8,0; азот – 87,9. Испытания проводили при объемной скорости газовой смеси 1800 $ч^{-1}$ в интервале температур 100-300°C.

Сопоставительный анализ кривых ДТА полученных соединений и индивидуальных компонентов указывает на образование твердого раствора. Рентгенофазовый анализ образцов показал только наличие кубической фазы диоксида церия. Параметр кристаллической решетки для образцов Mn:Ce:Zr=45:45:10, прокаленных при 400ºС и 600 ºС, постоянная решетки составляет 5,362 Å и 5,384 Å соответственно. В то время как для чистого диоксида церия постоянная решетки равна 5,408 Å. Такое изменение согласно правилу Вегарда является признаком образования твердого раствора. Размер кристаллитов образцов составляет 58 Å. Исследование дисперсности полученных катализаторов показало, что частицы объединены в агломераты размером 5 мкм. Средний размер межкристаллитовых пор для образца Mn:Ce:Zr, прокаленного при температуре 500ºС составляет 9 нм, удельная поверхность - порядка 100 $м^2/г$. При увеличении температуры прокаливания до 800 происходит снижение удельной поверхности до 42 $м^2/г$ вследствие спекания. В то время удельная поверхность образца Mn-Ce-O (50:50), синтезированного в аналогичных условиях и прокаленного при 800ºС, составляет 25 $м^2/г$, что говорит о улучшении термической стабильности образцов содержащих добавку циркония. Исследования каталитической активности показали, что активность снижается с увеличением температуры прокаливания. При температурах прокаливания 400, 500, 600, 700 и 800ºС температура 50%-ной конверсии составляет 98, 100, 105, 112 и 128 ºС, соответственно. Температура 100%-ной конверсии также имеет тенденцию к снижению при увеличении температуры прокаливания и составляет для образцов, прокаленных при 400, 500, 600, 700 и 800ºС, 130, 132, 143, 160 и 178 ºС. При этом, для образца Mn-Ce-O (50:50), прокаленного при 800ºС, температура 50%-ной конверсии составляет 150 ºС, а температура 100%-ной конверсии составляет 192 ºС, что говорит о более высокой термической стабильности образцов, содержащих цирконий. Исследования каталитической активности для образцов (Mn:Ce:Zr=45:45:10) после термической обработки при температурах до 800 ºС показали, что образцы сохраняют высокую активность, что позволяет их рекомендовать для использования в процессах детоксикации газовых смесей от моноксида углерода (II).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

Клименко Н.Н., Чайникова А.С., Орлова Л.А., Михайленко Н.Ю., Попович Н.В., Филиппов В.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
klimenko_nata@mail.ru, anna-chanikova@mail.ru,Orlova@rctu.ru, glas@rctu.ru, glassrctu@mail.ru, w.philippov@gmail.com

Ключевые слова: композиционный материал, углеродные нанотрубки, стеклокерамика, жидкостекольное связующее

Введение углеродных нанотрубок, обладающих уникальными электрическими, теплофизическими и механическими характеристиками, в силикатные материалы позволяет получать композиты с регулируемым значением электросопротивления, а также повышенными значениями трещиностойкости и прочности. В связи с этим целью данной работы являлось изучение возможности использования нанотрубок в качестве наполнителя для композиционных материалов (КМ) на основе силикатных матриц, полученных высокотемпературным и низкотемпературным методами, а также свойств полученных композитов.

В работе использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), синтезированные методом каталитического пиролиза при 950 ^{o}C и функционализованные присоединением – C(O)OH групп для удобства перевода их в водные или органические дисперсии. Согласно данным СЭМ диаметр применяемых нанотрубок составил от 75 нм до 1-2 мкм, длина 1-2 мкм. Плотность нанотрубок ~ 0,7 г/см^3.

В качестве матриц КМ были выбраны стронцийалюмосиликатная стеклокерамика (SAS) и высококремнеземистый материал на жидкостекольном связующем. При получении композита SAS/МУНТ в качестве матричного использовали порошок стекла, содержащего SrO 20%, Al_2O_3 30%, SiO_2 40% и TiO_2 10 масс.%, с размером частиц 8 мкм. Порошки стекла и наполнителя смешивали с помощью ультразвука и подвергали горячему прессованию при температуре 1300 ºС в среде аргона.

В таблице 1 приведены характеристики полученных композитов в сравнении с исходной стеклокерамикой. Особенно велико влияние МУНТ на электрические и прочностные характеристики. Введение углеродных нанотрубок позволило снизить электросопротивление диэлектрической матрицы на 10 порядков. Это обусловлено природой МУНТ, а точнее их высокой электропроводностью. Критический коэффициент интенсивности напряжений, в свою очередь, был увеличен в ~2,7 раза. Это может быть связано с действием таких механизмов повышения вязкости разрушения композитов, как отклонение и связывание трещины.

Таблица 1. Сопоставление физико-механических свойств разработанных композитов SAS/МУНТ и исходной стеклокерамики

Параметр	SAS	SAS/МУНТ
Относительная плотность, %	96	94
Прочность на изгиб, МПа	120±10	180±10
Модуль упругости, ГПа	79±8	80±9
Микротвердость, МПа	9200±1500	7500±950
K_{IC}, МПа/м$^{1/2}$	2,4	6,4
Электросопротивление, Ом·м	10^{12}	10^{2}

Для синтеза высококремнеземистого композиционного материала МУНТ смешивали с предварительно измельченным кварцевым песком в планетарной мельнице с целью равномерного распределения углеродных нанотрубок по объёму получаемого композита, поскольку гомогенность сырьевой смеси является необходимым условием для получения материала с однородной структурой и, соответственно, изотропными физико-механическими и электрическими свойствами. В качестве связующего использовали натриевое жидкое стекло. Прессовали образцы под давлением 100 МПа. Обжиг проводили в одну стадию в атмосфере аргона при температуре 750 ºС.

Введение небольшого количества МУНТ (до 1%) положительно сказывается на механических свойствах синтезируемых высококремнеземистых композитов. Предел прочности при изгибе повышается на 50% по сравнению с ненаполненным материалом и достигает 52 МПа. Керамические свойства существенно не изменяются, можно лишь говорить о тенденции к снижению пористости и водопоглощения. Удельное электрическое сопротивление изменяется от 10^{7} Ом·м для образцов с содержанием МУНТ 0% до 10^{2} Ом·м для образцов с 10 масс.% МУНТ.

Таким образом, на основании проделанной работы показана возможность введения углеродных нанотрубок в силикатные матрицы, что позволяет в широких пределах варьировать сопротивление получаемых композитов, и открывает широкий спектр их применения в качестве радиопоглощающих материалов. Кроме того использование МУНТ позволяет повысить вязкость разрушения хрупкой стеклокристаллической матрицы и приводит к росту механической прочности композитов.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ КИРПИЧНОЙ ГЛИНЫ ОТ ФРАКЦИОННОГО, ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ

Князева А.Н.

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»
Химико-биологический факультет Победы пр.,13, г. Оренбург, 460018
himichkaanka@mail.ru

Ключевые слова: истинная плотность глины

Кремнеземистая керамика и материалы на её основе находят широкое применение в различных областях науки, промышленности и техники. Это обусловлено как доступностью сырья, так и высокой экологичностью производства. Немаловажную роль играют оптимальные огнеупорные, физико-механические, химические, электро- и теплофизические свойства получаемых керамических изделий.

Для того, чтобы создать керамику с заданными структурой и свойствами, необходимо хорошо изучить исходное сырьё – саму глину.

На территории Оренбургской области встречаются месторождения кирпичной и монтмориллонит содержащих (серо-голубых) глин.

Объект исследования нашей работы – порошкообразные образцы кирпичной глины.

Исследуемые образцы глины были разделены ситовым методом на четыре фракции, в соответствии с номинальными значениями размеров отверстий на ситах (1-0,63 мм; 0,63-0,16 мм; 0,16-0,04 мм; <0,04 мм).

По полученным данным количественного рентгеноструктурного анализа порошков кирпичной глины было установлено, что фракции различаются фазовыми и химическими составами. Однако изменения эти едва выходят за пределы погрешностей эксперимента. Поэтому в целях исключения ненадёжности результатов необходимы данные, полученные с помощью независимых экспериментальных исследований. К таким исследованиям относится пикнометрическое измерение истинной плотности различных фракций обеих глин.

Целью данной работы являлось изучение зависимости истинной плотности кирпичной глины от фракционного, фазового и химического составов.

Результаты работы – значения истинных (расчётной и экспериментальной) плотностей кирпичной глины - можно представить в виде следующей таблицы:

Табл. 1

Размер ч-ц фрак. / Ист. плотность	1-0,63 мм	0,63-0,16 мм	0,16-0,04 мм
$\rho_{рассч}$, г/см^3	2,71	2,86	2,68
$\rho_{эксп}$, г/см^3	2,61	2,64	2,37

где

$\rho_{рассч}$ – истинная плотность, рассчитанная на основании данных количественного рентгеноструктурного анализа с использованием справочных значений истинных плотностей компонентов глины;

$\rho_{эксп}$ – среднее значение истинной плотности, определённое экспериментально пикнометрическим методом;

В ходе экспериментального пикнометрического определения истинной плотности было установлено, что плотность глин одного вида, но разного фракционного состава, имеет неодинаковые значения.

Это признак того, что размер частиц исследуемых образцов обусловлен минеральным составом фракций и этот состав в рамках одного вида глин, количественно отличается.

В качестве эталона определения истинной плотности был использован порошок полупроводникового кремния ($Si_{крист}$, размер частиц d=0,16÷0,04 мм). Относительная ошибка пикнометрического определения плотности эталона составляет 0,214 %.

Для вычисления относительной ошибки определения плотности кирпичной глины за истинное значение приняли величину $\rho_{рассч}$.

Табл. 2

Размер ч-ц фрак. / Относ. ошибка	1-0,63 мм	0,63-0,16 мм	0,16-0,04 мм
δ_x, %	3,69	7,69	11,57

Увеличение относительной погрешности измерения можно объяснить тем, что с уменьшением размера фракционных частиц увеличивается их удельная поверхность. Развитая удельная поверхность препятствует полному высвобождению воздуха из внутренних пор и, соответственно, заполнению водой, что мешает определению истинной плотности пикнометрическим методом.

Таким образом, показана зависимость истинной плотности от фракционного состава, который в свою очередь, зависит от фазового и химического составов кирпичной глины.

СВЕТОДИОДНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЛИПСОМЕТР С БИНАРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Ковалев С.В.[1], Руковишников А.И.[2], Ковалев В.И.[1]

Институт радиотехники и электроники им В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал,
141190: г. Фрязино, М. О., пл. акад. Введенского, 1
[1]ellipsometry@yandex.ru, [2]air0150@mail.ru

Ключевые слова: спектральная эллипсометрия, светодиод

Спектральные эллипсометры широко используются в исследованиях ма- териалов и структур нанотехнологии. По принципу измерений эллипсометры можно разделить на две большие группы: эллипсометры с вращающимися поляризационными элементами и эллипсометры с фотоупругим модулятором. В ФИРЭ РАН предложено и развивается новое направление в эллипсометрии - эллипсометрия с бинарной модуляцией состояния по- ляризации (ЭБМСП) [1]. На основе новых модуляторов состояния поляри- зации и ахроматических компенсаторов создан ряд эллипсометров с БМСП с высокими техническими характеристиками при значительном уп- рощении их конструкции по сравнению с коммерческими эллипсометра- ми. Как правило, в спектральных эллипсометрах в качестве источника из- лучения используются ксеноновые и галогенные лампы. В настоящее вре- мя промышленность выпускает светодиодные источники излучения для области длин волн от 240 нм до 7000 нм. Нами разработан и создан свето- диодный спектральный эллипсо-метр с БМСП на область длин волн от 270 нм до 900 нм. На рис. 1 показан общий вид эллип- сометра. Правое плечо эллипсо- метра содержит светодиодный источник излучения, в котором 9 светодиодов установлены по окружности диска, закрепленного на валу шагового двигателя. Последовательно устанавливаются в положение излучателя УФ светодиоды UVTOP с пико-выми длинами волн 280, 295, 310, 335, 360 нм, и широко используемые светодиоды в корпусе диаметром 5 мм с длиной волны 400 нм, белый светодиод, дающий излучение в диапазоне 430- 690 нм, и ИК светодиоды с пиковой длиной волны 740 нм и 850 нм. Излучение фокусируется на входную щель встроенного дифракционного монохроматора. После вы- ходной щели монохроматора излучение коллимируется зеркалом с фокус- ным расстоянием



Рис. 1

50 мм, проходит через переключатель ортогонально по-ляризованных пучков и ахроматический компенсатор на основе ромба Френеля и падает на образец под заданным углом. Левое плечо эллипсометра содержит призму Волластона, два сферических зеркала и два кремниевых фотодиода. Соотношение (1) связывает интенсивность излучения, падающего на фотоприемник, с азимутами поляризатора P, анализатора A и эллипсометрическими параметрами образца ψ и Δ.

$$I_1 = haI_0\left(\sin^2 A\sin^2 P + \cos^2 A\cos^2 P\tan^2\psi + 0.5\sin 2A\sin 2P\cos\Delta\tan\psi\right) \quad (1)$$

При переключении азимутов P и P+90° измеряется отношение сигналов на фотодиодах при азимутах разведенных призмой пучков A и A+90°. По измеренным отношениям определяются эллипсометрические параметры.

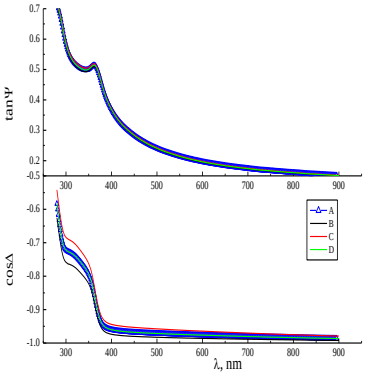


Рис. 2

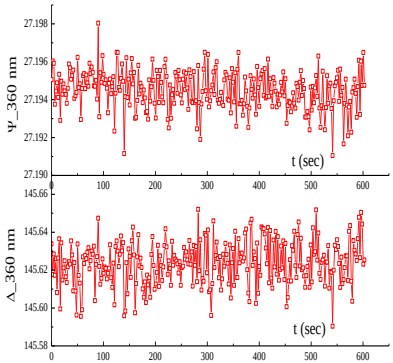


Рис. 3

На рис. 2 показаны измеренные и расчетные зависимости tan ψ и cos Δ для образцов Si с собственным окислом толщиной 3 нм. Расчетные зависимости при толщине окисла 2 и 4 нм показаны зеленым и красным цветом, соответственно. На Рис. 3 показаны временные зависимости ψ и Δ для этого образца, измеренные на длине волны 360 нм. Воспроиз-водимость ψ и Δ составляет 0.001° и 0.01°, соответственно, что сложно реализовать при измерениях ψ и Δ на этой длине волны с галогенной лампой. На длинах волн более интенсивных светодиодов погрешность по воспроизводимости ψ и Δ существенно ниже. Возможность исключения фильтров, слабый термический разогрев и повышение надежности также связаны с использованием светодиодов.

Литература

1. Автореферат докторской диссертации Ковалева В.И. «Методы и приборы лазерной и спектральной эллипсометрии с бинарной модуляцией состояния поляризации», 2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

***Ковалева Л.А., **Ливанова Н.М., **Карпова С.Г., *Овсянников Н.Я., **Михайлов И.А., **Андриасян Ю.О., **Попов А.А.**

**МИТХТ им. М.В. Ломоносова,*
Россия, 117571, г. Москва, пр. Вернадского, 86.
***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,*
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4.
kovaleva-85@mail.ru, livanova@sky.chph.ras.ru

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, ЭПР-спектроскопия, неупорядоченная структура, сорбция

В работе исследована молекулярная подвижность бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) с различным содержанием полярных акрилонитрильных (АН) звеньев (18, 26 или 28, 40 мас. %), полученных методом высокотемпературной (30–50^{o}C) или низкотемпературной (5^{o}C) эмульсионной сополимеризации бутадиена и акрилонитрила марок СКН и БНКС. Они различаются характером распределения АН звеньев, изомерией бутадиеновых звеньев (табл. 1) и надмолекулярной организацией [1,2]. СКН являются преимущественно статистическими сополимерами, а БНКС микроблочными. Представляет интерес исследование влияния структуры БНК на молекулярную подвижность и сорбцию низкомолекулярных веществ.

В работе [2] методом ЭПР-спектроскопии [3] исследована подвижность нитроксильного радикала ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) в каучуках СКН и БНКС. Показано, что радикал сорбируется неупорядоченными участками матрицы с большой молекулярной подвижностью. Они образованы бутадиеновыми звеньями, включающими изомеры, содержащиеся в малом количестве и статистически распределенные по цепи: *цис*-1,4- или 1,2-структуры. На молекулярную подвижность в дефектных областях влияют участки цепей в *транс*-1,4-конфигурации, образующие упорядоченные структуры. Размер последних зависит не только от изомерного состава бутадиеновых участков цепей, но и распределения АН звеньев по цепи. Показано, что в СКН распределение упорядоченных структур по размерам шире и максимальный размер их выше, чем в БНКС, в которых структурирование неполярных звеньев затруднено формированием блоков АН звеньев с сильным диполь-дипольным взаимодействием между нитрильными группами.

Состав БНК влияет на параметр растворимости $\delta=ПЭК^{1/2}$, где ПЭК – плотность энергии когезии. С ростом полярности БНК величина $\delta,10^{-3}$

$(кал/м^3)^{1/2}$ линейно увеличивается: 82:18 – 8.7, 75:25 – 9.38, 70:30 – 9.64, 61:39 – 10.30.

Таблица 1. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в сополимерах бутадиена с АН различных марок

Сополимер	Содержание звеньев, %		
	транс-1,4	1,2	*цис*-1,4
СКН-18	83.2	10.1	6.7
СКН-26	86.8	7.2	6.0
СКН-40	78.8	5.0	16.2
БНКС-18	82.0	8.2	9.8
БНКС-28	76.4	14.4	9.2
БНКС-40	93.0	4.4	2.6

Рост параметра растворимости, т.е. плотности энергии когезии, с увеличением полярности каучука приводит к снижению молекулярной подвижности, определенной методом парамагнитного зонда и характеризуемой временем корреляции нитроксильного радикала ТЕМПО τ_c [2, 3].

Показано, что для каучуков СКН время корреляции τ_c линейно растет (подвижность падает) с увеличением количества АН звеньев, суммарного содержания АН и изомеров бутадиеновых звеньев, содержащихся в небольшом количестве (*цис*-1,4- или 1,2-структур), т.е. подвижность радикала падает пропорционально росту полярности сополимера (рис. 1). На подвижность влияют нарушения регулярности структуры бутадиеновых звеньев. *Транс*-1,4-Изомеры образуют упорядоченные структуры с заторможенной подвижностью, сорбция низкомолекулярных веществ в которых невозможна [2]. Радикал распределяется между дефектными областями с нарушением геометрического подобия цепей, т.е. содержащими *цис*-1,4- и 1,2-изомеры бутадиеновых звеньев

Интенсивность снижения подвижности полимерных цепей с увеличением содержания АН звеньев – $1{,}25 \cdot 10^{-10}$, (1,2-+АН) – $1{,}62 \cdot 10^{-10}$, (*цис*-1,4-+АН) – $0{,}88 \cdot 10^{-10}$ с. Таким образом, наиболее сильное снижение подвижности полимерных цепей обусловлено наличием не только АН звеньев, но и боковых виниловых звеньев. Наибольшей подвижностью обладают участки цепей с включениями *цис*-1,4-изомеров.

Пропорциональных зависимостей τ_c в тех же координатах для БНКС не получено, за исключением τ_c - (*цис*-1,4-+АН). В последнем случае снижение подвижности составило $1.1 \cdot 10^{-10}$ с, т.е. выше, чем в СКН, что объясняется микроблочным распределением полярных звеньев с более интенсивным снижением подвижности полимерных цепей. По-видимому, в каучуках БНКС в дефектах, образованных 1,2-звеньями с еще большей заторможенностью сегментальной подвижности сорбция радикала затруднена (по аналогии с каучу-

ками СКН, в которых подвижность в этих дефектах ниже, чем в содержащих *цис*-1,4-изомеры, в 1,8 раза).

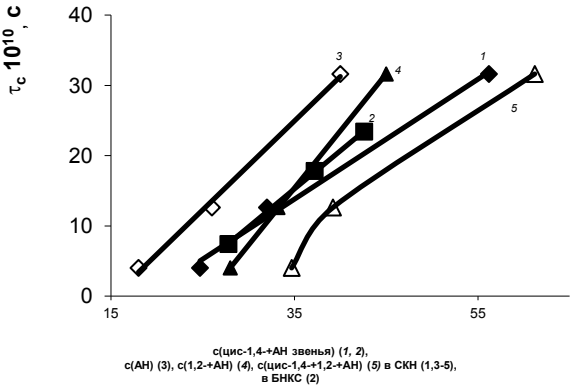


Рис. 1. Зависимость τ_c от содержания в БНК АН, *цис*-1,4-+АН, 1,2-+АН, *цис*-1,4-+1,2-+АН звеньев в СКН и в БНКС

Влияние суммарного содержания всех нарушений регулярности бутадиеновых звеньев (*цис*-1,4-+1,2-+АН) в СКН связано с влиянием на подвижность радикала в дефекте наличия упорядоченных структур *транс*-1,4-звеньев, связанных химическими связями с участками цепей, входящих в дефектную зону.

Таким образом, полученные данные по сегментальной подвижности коррелируют с увеличением параметра растворимости с ростом количества полярных звеньев в БНК. Установлены центры сорбции низкомолекулярных соединений, в том числе компонентов вулканизующих систем, среди которых полярные соединения (ускорители, стеариновая кислота, ZnO), по-видимому, могут сорбироваться дефектами, образованными включениями одиночных АН звеньев. Показано, что с увеличением полярности каучука снижается подвижность полимерных цепей, увеличивается плотность энергии когезии и параметр растворимости, что влияет на получаемые величины набухания резин в неполярных и полярных растворителях.

Литература

1. *Соколова Л.В., Матухина Е.В. //* Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 51. № 4. С. 583.
2. *Ливанова Н.М.*, *Карпова С.Г., Попов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 12. С. 2043.
3. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М: Наука, 1986.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРУПНО- И МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Когтенкова О.А.[1], Страумал Б.Б.[1], Протасова С.Г.[1], Страумал А.Б.[1], Горнакова А.С.[1], Земба П.[2]

[1] Институт физики твердого тела РАН, Россия, г. Черноголовка,
[2] Институт металлургии и материаловедения ПАН, Польша, Краков
koololga@issp.ac.ru

Ключевые слова: наноматериалы, фазовые переходы смачивания, границы зерен, дифференциальная сканирующая калориметрия

В последнее время получение материалов с ультрамелкозернистой структурой является одним из новых и перспективных путей улучшения их свойств. Большинство металлов и сплавов, применяемых в технике, имеют поликристаллическую структуру. Свойства поликристаллических материалов зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела (границ зерен (ГЗ) и межфазных границ). Поэтому изучение процессов, происходящих на границах раздела в поликристаллах, является важной областью физики твердого тела. Но, несмотря на это, подробное исследование фазовых переходов на границах зерен было начато сравнительно недавно. К таким переходам можно отнести фазовый переход смачивания. Он может наблюдаться в двух- и многокомпонентных системах. В результате такого фазового перехода граница зерен заменяется прослойкой зернограничной фазы. Условием реализации фазового перехода смачивания жидкой фазой является то, что при повышении температуры энергия границы зерен Σ_{GB} оказывается выше энергии двух границ раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае граница зерен в равновесном контакте с жидкой фазой становится неустойчивой, и заменяется на слой жидкой фазы, которая проникает между зернами, разделяя их. Такие фазовые переходы смачивания наблюдали в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In, Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg [1–4]. Необходимо отметить, что образование зернограничных прослоек может происходить и в случае двух твердых фаз. При этом переход от неполного смачивания твердой фазой к полному может происходить как с повышением, так и с понижением температуры [5].

Формирование тонких прослоек другой фазы на границах зерен и в тройных стыках в мелкокристаллических и нанокристаллических материалах может привести к кардинальным изменениям свойств сплавов, поскольку свойства наноструктурных материалов критически зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела, объемная доля которых существенно возрастает по сравнению с крупнокристаллическими поликристаллами. Поэтому объектами наших исследований были выбраны крупнокристаллические и мелкокристаллические сплавы, полученные одним из методов интенсивной пластической деформации – кручением под высоким давлением (КВД).

При низких температурах в области линии объемного сольвуса в системе Al–Zn были изучены зернограничные фазовые переходы твердофазного смачивания в крупно- и мелкокристаллических поликристаллах с различным содержанием второго компонента с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Переход от неполного смачивания твердой фазой к полному в системе Al–Zn происходит при понижении температуры, в отличие от жидкофазного смачивания, которое происходит с повышением температуры [3]. Были определены минимальная и максимальная температуры зернограничного фазового перехода твердофазного смачивания и построены коноды на фазовой диаграмме Al–Zn. Первая конода соответствует $T_{\text{wsAl 0\%}} = 205 \pm 5$ ºС. Выше этой линии ГЗ (Al)/(Al) лишь частично смочены твердой фазой (Zn). Т.е. на границах можно наблюдать прерывистые выделения фазы (Zn). Ниже этой линии появляются первые полностью смоченные твердой фазой (Zn) ГЗ (Al)/(Al). Вторая конода соответствует $T_{\text{wsAl 100\%}} = 125 \pm 10$ ºС. Ниже этой коноды $T_{\text{wsAl 100\%}} = 125 \pm 10$ ºС все ГЗ (Al)/(Al) были полностью смочены твердой фазой (Zn). Однако коноды зернограничного смачивания не заканчиваются в точке пересечения с линией объемного сольвуса, они имеют продолжение в однофазной области фазовой диаграммы. В этом случае между линиями объемного и зернограничного сольвусов на границах зерен могут присутствовать тонкие прослойки другой фазы, устойчивой на границе, но неустойчивой в объеме. Полученные данные по дифференциальной сканирующей калориметрии позволили построить линию зернограничного сольвуса на объемной фазовой диаграмме Al–Zn.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-3748.2011.8).

Литература

1. Straumal, O. Kogtenkova, P. Zieba. Acta. Mater. 56 (2008) 925–933
2. B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna. Acta Mater. 56 (2008) 6123–6131
3. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, B. Baretzky. Phil. Mag. Lett. 87 (2007) 423–430
4. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. – М.: Наука. (2003) 170, 181.
5. A. Basu, J.D. Majumdar, S.M. Shariff, G.Sundararajan, J, Chakraborty, I. Manna, Scripta Mater. 56 (2007) 887–890.

ПОЛУЧЕНИЕ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ХРОМА

Кожухов А.С.[1], Атучин В.В.[2] Солдатенков И.С.[2], Троицкая И.Б.[2]

[1]*Лаборатория нанодиагностики и нанолитографии, Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия*
antonkozhukhov@yandex.ru
[3]*Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия*
atuchin@isp.nsc.ru

Ключевые слова: тонкие пленки, сублимация, хром, микроморфология, АСМ

Пленки металлического хрома широко применяются в катализе, микроэлектронике, солнечной энергетике и нанотехнологиях. Во многих случаях требуется получение металлических пленок с толщиной в строго заданном диапазоне. В то же время высокая температура плавления хрома создает значительные трудности при оптимизации процесса получения пленок данного металла с помощью вакуумных технологий. Известно, что метод эллипсометрии может быть успешно использован для бесконтактного и неразрушающего определения толщины полупрозрачных пленок металла при условии знания его оптических констант [1,2].



Рис. 1. Внешний вид испарителя со снятыми экранами

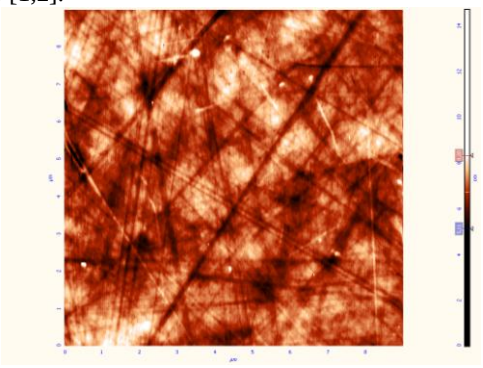


Рис. 2. АСМ изображение для пленки Cr толщиной 7.4 нм, нанесенной на полированную подложку кварца плавленого

Настоящее исследование направлено на разработку метода получения пленок металлического хрома контролируемой толщины путем термического испарения в вакууме и определения оптических параметров полученных пленок методом эллипсометрии. Пленки хрома были изготовлены методом суб-

лимации металлического хрома в вакууме 10^{-5} Торр при температуре подложки в диапазоне T = 60-250°C. Сублимация хрома (99.98%) производилась при температуре T = 1725±25°C с применением термостатированного испарителя специальной конструкции, обеспечивающей стабилизированный поток паров хрома. В этом случае толщина пленки никеля может быть с достаточной точностью задана путем контроля времени распыления. Внешний вид испарителя показан на рис. 1. Как показали структурные исследования, в результате напыления при указанных условиях получены аморфные пленки металла. Контроль микроморфологии подложек и пленок осуществлялся на приборе Solver P-47H производства NT-MDT с вертикальным разрешением 0,05 нм в режиме полуконтактного сканирования. В качестве примера, типичная картина атомной силовой микроскопии (АСМ) для одной из пленок показана на рис. 2. Видно, что тонкая пленка металла хорошо декорирует морфологию поверхности кварцевой подложки с характерными линейчатыми структурами, оставляемыми зернами абразива при полировке. Глубина линейчатых структур составляла 1,5 нм. Среднеквадратичная шероховатость пленок по данным АСМ не превышала 0.5 нм. Толщина пленки, показанной на Рис. 2 достаточно мала и не превышает 10 нм по эллипсометрическим данным. В то же время разработанной технологией нанесения пленок обеспечивается хорошая сплошность покрытия поверхности подложки. Таким образом, в данной работе показана возможность получения пленок хрома нанометрических толщин путем сублимации металла в ваккуме 10^{-5} Торр.

Литература

1. Т.И. Григорьева, Т.Х. Хасанов, Оптические постоянные наноразмерных пленок металлического титана, Оптика и спектроскопия 108 (4) (2010) 629-636.
2. V.V. Atuchin, T.I. Grigorieva, L.D. Pokrovsky, V.N. Kruchinin, D.V. Lychagin, C.V. Ramana, Dispersive optical parameters of Ni(100) crystal and thermally evaporated nickel films, Modern Phys. Lett. B 26 (5) (2012) 1150029.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Колесников Е.А., Лёвина В.В., Полушин Н.И., Кузнецов Д.В.

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049, Москва, Россия
kolesnikov@misis.ru

Ключевые слова: кобальт, нанопорошок, дисперсность, поверхностно-активное вещество, ультразвук

Металлические нанопорошки (НП), благодаря своим уникальным свойствам, находят всё большее применение в различных областях промышленности. НП кобальта являются одними из наиболее востребованных наноматериалов; они широко применяются в различных электромагнитных устройствах и в магнитных носителях информации, улучшают магнитные свойства композитов, используются в качестве крупнотоннажных высокоэффективных катализаторов нефтехимических процессов и в синтезе углеродных наноструктур.

К настоящему времени разработано большое количество методов получения НП кобальта, основные требования к которым заключаются в получении металлического кобальта с высокой удельной поверхностью и узким распределением частиц по размерам. Немалое значение имеет также чистота порошка.

Целью данного исследования являлось изучение влияния различных методов увеличения удельной поверхности металлического порошка кобальта, как на стадии осаждения гидроксидного прекурсора при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ), так и после осаждения путём ультразвуковых (УЗ) воздействий.

Прекусором для получения металлического кобальта служил гидроксид кобальта, который осаждали из водного раствора $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) щёлочью (NaOH) при постоянном pH, без и в присутствии ПАВ с последующим восстановлением в атмосфере водорода.

Добавки ПАВ при осаждении $Co(OH)_2$ составляли 0,3 масс. %. В качестве ПАВ были выбраны динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($C_6H_6N_2O_8Na_2$), лаурилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) и цетилпиридиний хлорид ($C_{21}H_{38}ClN$).

Исследованы также образцы гидроксида кобальта, полученные без ПАВ, обработанные УЗ разной мощности: 0,2 и 1 кВт, и $Co(OH)_2$, к которому во время УЗ обработки добавляли 0,3 % ЭДТА. В качестве дисперсионной среды при обработке УЗ использовали ацетон в соотношении 1:1 (по массе) с гидроксидом.

В работе использовали методы термогравиметрии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии; измерение удельной поверхности проводили методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Показано влияние введения ПАВ и УЗ обработки на дисперсность гидроксидных прекурсоров, полученных по разным методикам, и полученных из них нанопорошков кобальта (таблица 1).

Табл. 1. Характеристики дисперсности $Co(OH)_2$ и металлического кобальта

Условия получения $Co(OH)_2$		$Co(OH)_2$		Co	
		$S_{уд}$, $м^2/г$	D, нм	$S_{уд}$, $м^2/г$	D, нм
Без обработок		34,7	48	6,9	97
Осаждение в присутствие ПАВ, % масс	0,3 $C_6H_6N_2O_8Na_2$	17,2	97	3	225
	0,3 $C_{12}H_{25}SO_4Na$	45,3	37	31	22
	0,3 $C_{21}H_{38}ClN$	27,7	60	6,6	102
УЗ, обработка, кВт	1 + 0,3 $C_6H_6N_2O_8Na_2$	31,3	53	10,7	63

Обнаружено, что УЗ обработка оказывает незначительное влияние на дисперсность как исходного гидроксида, так и полученного из него металла. Показано увеличение дисперсности $Co(OH)_2$ при комплексном воздействии УЗ и ПАВ.

Установлено, что наилучший эффект достигается в случае добавки 0,3% $C_{12}H_{25}SO_4Na$ в ходе осаждения $Co(OH)_2$, удельная поверхность, и, соответственно, дисперсность нанопорошка кобальта возрастает ~ 4,5 раза.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ФТОРИДА ЖЕЛЕЗА И ЕГО ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОРМ

Колковский П.И.,Остафійчук Б.К., Коцюбинский В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Гуменюк Л.М.

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаныка, Ивано-Франковск, Украина
Pavlokolkovskyy@mail.ru

Ключевые слова: фторид железа, ренгенофазовый анализ, мёссбауэровская спектроскопия, термический анализ, безводный FeF_3

В настоящее время как один из перспективных материалов для катодов литий-ионных источников тока (ЛИИТ) рассматривают фториды железа и их гидратированные формы.

В данной работе описан метод получения ультрадисперных форм фторидов железа различной степени гидратации. При этом использовались ренгенофазовый (РФА) и термический (ДТА и ТГ) анализ, а также мёссбауэровская спектроскопия (МС).

Согласно данным РФА исходный прекурсор-коммерческий $FeF_3{\cdot}3H_2O$ (Химреактивы, хч) - состоит из β-$FeF_3{\cdot}3H_2O$ (ICSD #14134) [1] и безводного FeF_3, кристаллографические параметры которого очень близки к данным полученным авторами [2] для фторида железа при давлениях около 6МПа. Относительное содержание фазы высокого давления FeF_3 (HP) 20% масс.

Для получения безводного фторида железа мы применяли термический отжиг исходного прекурсора на воздухе при температурах 200, 300, 450, 500, 600^0C в течение одного часа.

После отжига при 200^0C по данным РФА начинается дегидратация и в результате формируется фаза $FeF_3{\cdot}0{,}33H_2O$, содержание которой равно 42% масс. При этом содержание фазы β-$FeF_3{\cdot}3H_2O$ и FeF_3 (HP) составляет 34 ± 4 и 24 ± 6% масс. соответственно. МС спектры также указывают на наличие трех составляющих, которые соответствуют трем рентгенокристаллическим фазам β-$FeF_3{\cdot}3H_2O$, FeF_3(HP) и $FeF_3{\cdot}0{,}33H_2O$.

РФА материалов полученных отжигом при 300^oC и 450^oC показывает, что единственной рентгенокристаллическою фазой материала является $FeF_3{\cdot}0{,}33H_2O$. На МС спектрах есть еще одна составляющая, которая отвечает рентгеноаморфным включениям фазы FeF_3 со структурой пирохлора.

После отжига при 500^oC согласно данным РФА мы получили монофазный материал безводного FeF_3 ромбоэдрической структуры. Однако мёссбауэровская спектроскопия кроме компоненты безводного FeF_3 обнаружила то, что система содержит также рентгеноаморфную компоненту гематита α-Fe_2O_3 (в нее входят около 1/3 части атомов железа).

Продуктом термического разложения исходного прекурсора при 600°С является монофазный гематит α-Fe_2O_3, о чем свидетельствуют данные как РФА так и МС-спектроскопии.

Для подтверждения данных проведенных исследований нами был применен дериватографический анализ со скоростью нагрева 10^0С/мин. в температурном диапазоне 20-800°С Потеря массы начинает фиксироваться при температуре около 90°С. Максимальной является скорость дегидратации в температурном диапазоне 130-250°С, в котором сосуществуют три процесса. Два из них (температурный диапазон 130-210°С) соответствуют удалению физически адсорбированной воды, которое полностью завершается до температуры 210°С. Потеря образцом кристаллически связанной воды происходит в диапазоне 210-250°С, а ее относительное содержание составляет 60-65%.

Во избежание образования гематита нами было осуществлено модификацию выбранного метода синтеза путем замены воздушной атмосферы на инертную (аргон). Учитывая результаты проведенных исследований, а также данные дериватографического анализа нами подобран оптимальный температурный режим отжига для получения безводного ультрадисперсного FeF_3, который включает в себя несколько стадий: отжиг при 150°С (1год., удаления физически адсорбированной воды) и 250°С (2год., удаление кристаллически связанной адсорбированной воды) в потоке аргона. В результате, по данным МС, получен безводный ультрадисперсный FeF_3 без включений гематита.

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами установлены технологические режимы и условия отжига для получения ультрадисперсных форм фторида железа различной степени гидратации.

Литература

1. G. Teufer. The crystal structure of beta iron(III) trifluoride trihydrate, beta-$FeF_3(H_2O)_3$ // Acta Crystallographica, **17**, pp. 1480-1480 (1964).
2. M. Leblanc; J. Pannetier; G. Ferey; R. de Pape. Single crystal refinement of the structure of rhombohedral FeF_3 //Phase Transition, **38**, pp. 127-220 (1992).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Коломиец Т.Ю, Тельнова Г.Б., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Солнцев К.А.

ИМЕТ РАН им.Байкова А.А., Москва, Ленинский пр-т, 49, kolomiets.timofey@gmail.com, gtelnova@mail.ru

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, прозрачная керамика, нанотехнологии

Рассмотрены вопросы получения нанопорошков лазерного состава $Y_3Al_5O_{12}$:Nd^{+3} при содержании неодима 1 ат.% при использовании метода соосаждения карбонатных соединений из водных растворов солей неорганических кислот. Такие порошки применяются в технологии прозрачной керамики.

Изучены процессы формирования карбонатных прекурсоров $Y_3Al_5O_{12}$:Nd^{+3} в растворах высокомолекулярных поверхностно активных соединений в интервале pH среды осаждения 7,4 – 8,9 при использовании в качестве осадителя смеси водных растворов гидрокарбоната и гидроксида аммония.

Исследовано влияние продолжительности процесса «старения» осадков на фазовый состав, степень агломерации и морфологические особенности их строения. Установлено, что в продуктах выделения при данных условиях осаждения при комнатной температуре кристаллизуются последовательно два соединения, а именно, гидроксокарбонат иттрия $Y(OH)CO_3.nH_2O$ и $NH_4Al(OH)_2CO_3$.

В таблице 1 приведены размеры наночастиц гидроксокарбоната иттрия в зависимости от времени «старения», рассчитанные из определения области когерентного рассеяния. Размер области когерентного рассеяния для $NH_4Al(OH)_2CO_3$ после выдерживания осадка в течение 116 часов составляет ~ 10 нм. Таким образом, прекурсор $Y_3Al_5O_{12}$:Nd^{+3} после «старения» в течение 116 часов представляет собой механическую смесь карбонатных соединений иттрия и алюминия с размерами частиц от 10 и до 30 нм.

Пиролиз карбонатного прекурсора и влияние температуры термообработки полученных осадков на процессы фазообразования изучали при нагревании порошков от 100 до 1400^oC (рис.1).

Установлены закономерности формирования монофазных порошков твердого раствора Nd_2O_3 в $Y_3Al_5O_{12}$ с размером частиц не более 60 нм через образование промежуточных метастабильных соединений на основе $Y_4Al_2O_9$ и $YAlO_3$, значения ОКР для которых приведены в табл. 2. Минимальная температура образования $Y_3Al_5O_{12}$:Nd^{+3} составляет ~1000^oC.

Время «старе-ния», часы	ОКР, нм
22	35
36	33
68	34
92	33
116	30

Табл. 1

Т синт., °С	ОКР $Y_3Al_5O_{12}$	ОКР $YalO_3$	ОКР $Al_2Y_4O_9$	ОКР Y_2O_3
1300	45	-	-	-
1200	45	-	-	-
1100	45	-	-	-
1000	44	-	-	-
900	44	64	-	-
800	-	44	57	44
700	-	-	35	18
600	-	-	-	17

Табл. 2, ОКР в нм

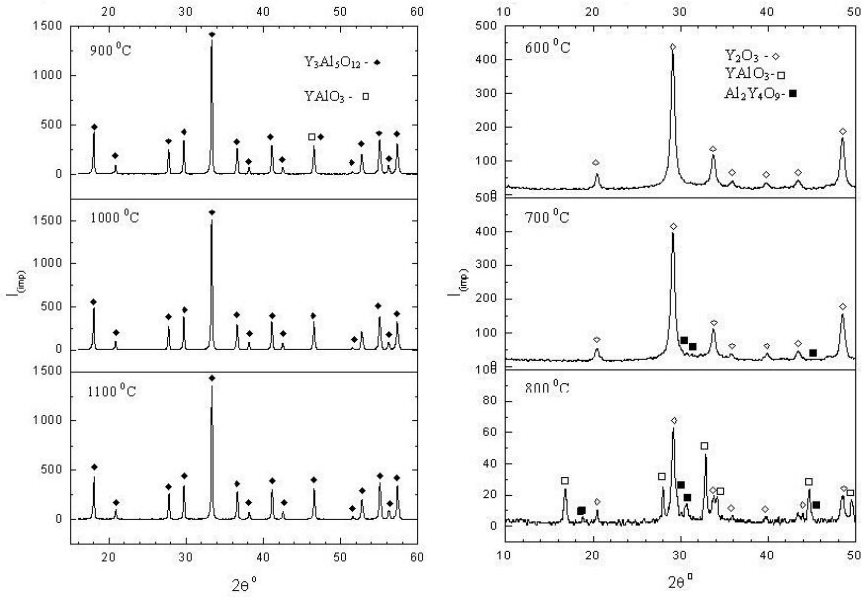


Рис. 1

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕННОГО СЛОЯ, ПОЛУЧЕННОГО ОБЛУЧЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ КОРОННОГО РАЗРЯДА НА ОБРАЗЦАХ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

Комшина А.В., Помельникова А.С., Шипко М.Н.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, РФ,105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5
fraulein@list.ru

Ключевые слова: низкотемпературная плазма,коронный разряд, титановый сплав, упрочненный слой

Известно, что коронный разряд находит широкое практическое применение. В настоящее время коронный разряд используют во многих технологических операциях: очистка воздуха от примесей, модификация поверхности материалов, нанесение покрытий и пр.

Рассматривая подробнее проблему изменения свойств материалов и, в частности, металлов с помощью низкотемпературной плазмы коронного разряда, стоит упомянуть о том, что традиционной считается точка зрения, которая утверждает, что модификация материала возможна только при использовании достаточно больших энергий бомбардирующих частиц – свыше 10 кэВ. Однако, в работах [1-3] показано, что уже при величине энергии в 5 кэВ и менее реализуются условия, необходимые для модификации материала.

Коронный разряд – один из видов самостоятельного разряда, протекающий в ограниченной области разрядного промежутка вблизи электрода с малым радиусом кривизны – области, где напряженность поля достаточна для реализации ударной ионизации. Коронный разряд реализуется в резко неоднородных полях и напряжение может быть как постоянным, так и переменным.

Следует отметить, что большая часть эффектов, связанных с модификацией поверхности обрабатываемого материала, обусловлена химической природой взаимодействия ионной компоненты с веществом. Основанием для этого служит тот факт, что процессы с использованием коронного разряда реализуются при высоких давлениях газовой среды, где длина свободного пробега ионов незначительна, поэтому ионы из внешней зоны разряда обладают низкой энергией.

В настоящей работе изучалось влияние воздействия низкотемпературной плазмы коронного разряда на поверхностную твердость и микроструктуру поверхности образцов титанового сплава ВТ23. Высокопрочный титановый сплав ВТ23 находит широкое применение в авиастроении и в других отраслях промышленности.

Химический состав образцов сплава ВТ23 представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав образцов сплава ВТ23

Элемент	Ti	Al	V	Mo	Cr	Fe
%, вес	основа	5,9	4,3	1,9	1,1	0,6

Обработку вобразцов сплава ВТ23 проводили при атмосферном давлении и температуре 20°С на установке типа «пластина-многоигольчатый электрод». Расстояние между электродами выдерживалось 20-25 мм. Обрабатывали несколько групп образцов, варьируя время обработки.

В процессе обработки в коронном разряде образцы не претерпевали существенного нагрева, излучаемая мощность находилась в пределах 0,24 – 0,27 Вт/см^2.

Исследование модифицированного слоя проводили металлографическим методом. На микротвердомере ПМТ-3 осуществляли измерение микротвердости от поверхности вглубь образца. На оптическом микроскопе Neophot 2 при увеличении х500 проводили исследование поверхности образцов.

Проведенные исследования показали, что значения микротвердости поверхности образцов возросли по сравнению со значениями, полученными в глубине образца, на 9-12%. Причем отмечается, что увеличение времени обработки ведет к приросту значений микротвердости. Микроструктурные исследования показали, что существенных изменений в микроструктуре не наблюдается.

Таким образом, анализ полученных результатов, говорит о том, что воздействие низкотемпературной плазмы коронного разряда позволяет модифицировать поверхность образцов титанового сплава. Предполагается, что повышение микротвердости поверхности вызвано диффузией ионов O^-, O^{2-} внутрь металла. Можно говорить об оксидировании под действием коронного разряда.

Литература

1. Барвинок В.А. Влияние низкоэнергетической плазменной обработки на физико-механические свойства и структуру алюминия и его сплавов./Барвинок В.А., Рясный А.В.//Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ-мат. науки. – 2009. - №2(19). – С. 193-199
2. Полетаев В.А. Влияние обработки в импульсном магнитном поле и коронном разряде на прочность сталей / Полетаев В.А., Помельникова А.С., Шипко М.Н., Воробьев В.Ф. // МиТОМ. – 2000. – № 4. – С. 34-37.
3. Физико-химические особенности технологий поверхностного упрочнения сталей и сплавов./ Шипко М.Н., Помельникова А.С., Шипко Г.А. // Иваново: ИГЭУ. – 2008. – 140 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА С ЭПФ НА ОСНОВЕ TiNiCu МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Кононенко Т.В., Русинов П.О., Бледнова Ж.М.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия
strogaya.85@mail.ru; ruspiter5@mail.ru; blednova@mail.ru

Ключевые слова: наноструктура, материалы с эффектом памяти формы, магнетронное распыление, технология

Среди существующих методов поверхностного модифицирования особый интерес представляет магнетронное распыление. Многокомпонентная плазма реактивного магнетронного распыления представляет уникальный физический инструмент для структурного преобразования свойств покрытий с целью придания им нанокристаллического состояния.

Целью настоящей работы является изучение особенностей формирования многокомпонентных нанокристаллических покрытий из материалов с памятью формы, обладающих высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками, путем выбора испаряемых материалов и исследования процессов формирования покрытий в условиях осаждения потоков многокомпонентной плазмы.

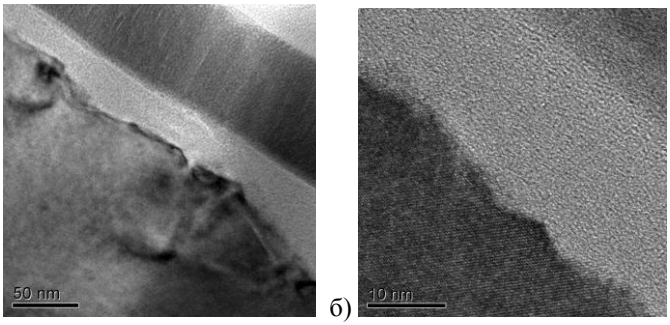
Магнетронное напыление производилось на модернизированной установке «Булат», снабженной двумя магнетронами РМ1-110/3-02 и МАГ-5, расположенными под углом 90° по отношению друг к другу. Расстояние от магнетронов до подложки регулируется в пределах 100-200 мм. Для повышения качества покрытия на подложку подавался потенциал смещения 300 В. Откачивание вакуумной установки осуществлялось до давления $5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст., затем подавался аргон до давления $1 \cdot 10^{-2}$- $8 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. и производился поджог плазмы.

Для формирования многокомпонентного покрытия TiNiCu в качестве материалов для напыления использовались комбинированные мишени из сплава TiNi, по составу близкому к эквиатомному, и меди. Мишень для магнетрона РМ1 представляет собой плоский диск диаметром 110 мм, толщиной 10 мм, магнетрона МАГ-5 плоский диск диаметром 125 мм, толщиной 8 мм. Напыление осуществлялось на кремниевую подложку и на образцы из сталей 40Х и 12Х18Н10Т. Фазовый состав, структура и свойства магнетронных покрытий зависят от температуры осаждения и скорости охлаждения на подложке, которые, в свою очередь, определяются параметрами технологического процесса магнетронного распыления, основными из которых являются: мощность, рассеиваемая на мишени, максимальный ток разряда, напряжение разряда, диаметр плазменного пятна, время проведения процесса напыления, рабочее давление аргона, расстояние от мишени магнетрона до подложки и др.

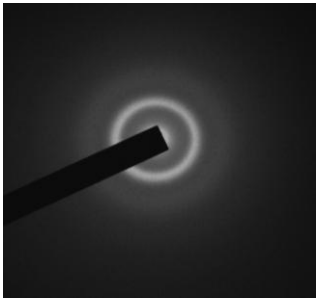
Отработка технологии магнетронного распыления и оптимизация параметров осуществлялась с использованием статистических метолов на всех этапах.

Для проведения структурных исследований использовался просвечивающий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения JEM–2100 и атомно-силовом микроскопе JSPM-5400 в топографическом режиме AC-AFM. Для сканирования использовался кантиливер типа A NSC35/AlBS (MikroMasch, Estonia) с остротой иглы $R_C < 10$ нм.

Полученное магнетронным распылением покрытие состоит из двух слоев. На рис. 1 показан твидовый электронно-микроскопический контраст с минимально возможной апертурной диафрагмой пленки TiNiCu на кремниевой подложке. Толщина пленки 400 ± 20 нм. Между пленкой и кремниевой подложкой имеется слой SiO_2 толщиной 40 ÷ 30 нм. Анализ микроэлектронограмм пленки и подложки показывает, что пленка TiNiCu имеет аморфную структуру.



а) б)



в)

Рис. 1. Структура пленки TiNiCu на кремниевой подложке –а, б); микроэлектонограмма пленки TiNiCu на кремниевой подложке – в)

Выполненные ранее исследования показали, что магнетронное распыление никелида титана формирует наноразмерную структуру с размером зерна пределах 12-115 нм при 20 % -ном количестве зерен размером 95 нм. Магнетронное распыление мишений никелида титана и меди позволило сформировать многокомпонентное аморфное TiNiCu с низкой шероховатостью.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Копчук Д.С., Цейтлер Т.А, Ковалев И.С, Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н.

[а] - *Уральский Федеральный Унивеситет, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, gvzyryanov@gmail.com*

[б] - *Институт Органического Синтеза, Уральское Отделение РАН, Россия, 620219, г. Екатеринбург, Софьи Ковалевской ул., 22 ГСП-147, chupakhin@ios.uran*

Ключевые слова: нановолокна, сенсоры,нитросоединения

В настоящее время приоритетной задачей в области криминалистической и аналитической химии является разработка чувствительных и быстрых методов детектирования и количественного определения взрывчатых веществ (ВВ). Успешное решение такой задачи будет способствовать предотвращению возможных террористических атак на гражданские объекты, а также обнаружению загрязнения на месте прекративших свою работу военных объектов и т. п. Наиболее перспективными методами обнаружения нитросодержащих ВВ являются методы, основанные на использовании тушения фотолюминесции полимерных хемосенсоров в присутствии ВВ.

В последнее десятилетие флуоресцентные хемосенсоры, основанные на использовании «малых молекул» представляют серьезную конкуренцию традиционным полимерным сенсорам, Отсутствие длинной полимерной цепи, затрудняющее эффективную миграцию экситона при фотовозбуждении, компенсируется возможность направленного синтетического дизайна, основанного на теоретических расчетах и математическом моделировании с целью адаптирования сенсора под конкретный тип обнаруживаемого вещества. При этом одним из возможных путей увеличения эффективности обнаружения нитросодержащих ВВ «малыми молекулами» является растворение их в органических или неорганических полимерных матрицах для усиления комплексообразования с анализируемым веществом (нитроароматическим соединением) или для возможности межмолекулярной миграции экситона (через пространство). При этом весьма перспективным является использование наноразмерных полимерных матриц.

Нами были разработаны эффективные сенсорные материалы для прямого визуального обнаружения 2,4,6-тринитротолуола и родственных нитроароматических соединений в воздухе. Материалы были изготовлены посредством растворения флуоресцентных хемосенсоров на основе производных полиядерных (гетеро)ароматических иптиценов в растворах полимерных матриц.

Исследования сенсорных характеристик материалов показали, что чувствительность к парам нитроароматических соединений зависит от размерности материала. Так, с использованием техники электроформования нами были получены нановолокна с толщиной 60-200 нм. При уменьшении толщины волокна в присутствии паров нитроароатических соединений наблюдалось снижение времени эффективного тушения (более 50%) интенсивности фотолюминесценции. В отдельных случаях эффективное тушение фотолюминесценции наблюдалось уже в течение 120-180 секунд.

Таким образом нами была показана высокая эффективность применения наноразмерных полимерных сенсорных материалов для визуального обнаружения паров нитросоединений в воздухе.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт № 14.740.11.1020 от 23.05.2011 г.).

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ С ИЗМЕНЕННЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ

Королева Л.А., Суханов М.В., Котерева Т.В.

ФГБУН ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49
koroleva@ihps.nnov.ru

Ключевые слова: халькогенидные стекла, изотопы, ИК-спектроскопия

Стекла систем Ge-S, Ge-Se и As-S являются оптическими материалами, интерес к которым обусловлен их уникальными свойствами – высокой прозрачностью в среднем ИК - диапазоне, большой нелинейностью их оптических свойств. К областям практического применения этих стекол относятся волоконная, нелинейная и лазерная оптика, пирометрия, информационные технологии и др. Исследованию структуры, свойств и технологии получения стекол систем As-S, Ge-S, Ge-Se посвящено больше количество работ [1], но до настоящего времени влияние изотопной чистоты на оптические свойства стекол не рассматривалось. Вещества с измененным изотопным составом обладают целым рядом свойств, отличающих их от аналогов с природным изотопным составом. Использование элементов в изотопно-обогащенной форме повышает атомарную однородность стекла, изменение средней атомной массы приводит к изменению ряда его свойств, в том числе оптических.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния изотопного обогащения стекол систем As-S, Ge-S, Ge-Se на положение максимумов и полуширин собственных и примесных полос поглощения в среднем ИК диапазоне. Изучались образцы стекол $As_{40}S_{60}$, GeS_3, $GeSe_4$ и стеклообразного Se, полученных из элементов природного изотопного состава, а так же стёкол с изотопно-обогащенными ^{76}Ge (88,2%), ^{32}S(99,5%) и ^{80}Se(99,9%), приготовленных в одинаковых условиях.

Исследована область прозрачности, идентифицированы полосы поглощения примесей и собственных колебаний сетки стекла, определены их спектральные характеристики. Регистрация спектров пропускания образцов различной толщины производилась в области 7000-400 $см^{-1}$. Обнаружено смещение линий поглощения, отвечающих собственным колебаниям связей сетки стекла, в длинноволновую область спектра с увеличением средней атомной массы. Показано, что для корректной интерпретации изотопных эффектов необходимо учитывать данные о макросоставе и химической чистоте исследуемых образцов стекол и исходных компонентов.

Литература

1. G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov and M. F. Churbanov. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics , Inorganic Materials, 2009, Vol. 45, No. 13, pp. 1439-1460.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Королева М.С., Пийр И.В., Секушин В.Н., Грасс В.Э.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
marikorolevas@gmail.com, piyr-iv@chemi.komisc.ru,
sekushin-na@chemi.komisc.ru, grass-ve@chemi.komisc.ru

Ключевые слова: синтез, титанат висмута, плотность, общая электропроводность, наноструктурирование

Осуществлен твердофазный синтез железосодержащих титанатов висмута $Bi_{1,6}Ti_2Fe_xO_{6,4+1,5x}$ ($0{,}032 \le x \le 0{,}96$). Обжиг образцов осуществлялся при температурах (ºС) 650, 850, 950, 1050 и 1100. Методом рентгенофазового анализа установлена область образования однофазных твердых растворов со структурой пирохлора $0{,}077 \le x \le 0{,}39$ (рис. 1).

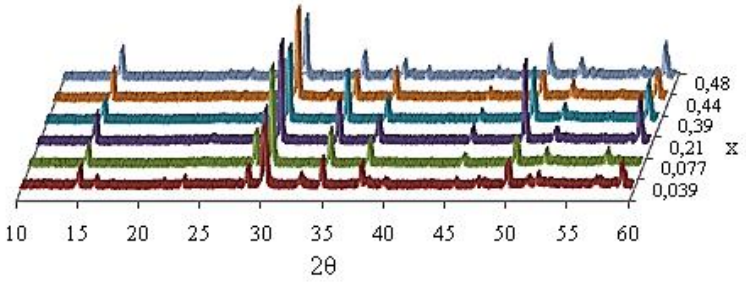


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Bi_{1,6}Ti_2Fe_xO_{6,4+1,5x}$ со структурой пирохлора

Предложены наиболее предпочтительные варианты распределения атомов железа по катионным кристаллографическим позициям структуры пирохлора на основании сравнения пикнометрической и рентгенографической плотностей для соединений с разным содержанием железа (рис. 2). При $x < 0{,}3$ атомы железа преимущественно располагаются в позициях висмута, а при $x > 0{,}3$ часть атомов железа может распределяться в подрешетке титана. Наноструктурирование (распределение атомов железа по катионным позициям) обуславливает появление вакансий в кислородной подрешетке, определяют возможность ионного транспорта и электрические свойства соединений.

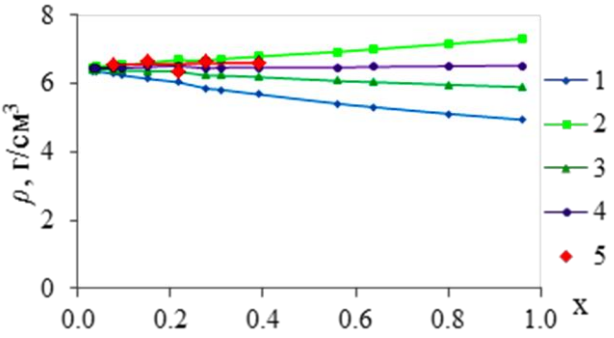


Рис. 2. Сравнение пикнометрических и рентгенографических плотностей твердых растворов, где 1 – $Bi_{1,6}(Ti_2Fe_x)O_y$, 2 – $(Bi_{1,6}Fe_x)Ti_2O_y$, 3 – $(Bi_{1,6}Fe_{x/2})(Fe_{x/2}Ti_2)O_y$, 4 – $(Bi_{1,6}Fe_{3/4x})(Fe_{1/4x}Ti_2)O_y$, 5 – $\rho_{пикн}$

Электрические свойства образцов были исследованы методом термо-э.д.с. и импеданс-спектроскопии в частотном диапазоне 0,1 Гц – 1 МГц при температурах 20 – 750 ºС. Зависимости проводимости образцов от температуры подчиняются закону Аррениуса в двух диапазонах с двумя энергиями активации (E). В таблице 1 приведены значения энергий активаций для различных составов. На основании полученных результатов сделан вывод о смешанной электронно-кислородной проводимости материалов.

Таблица 1. Энергия активации проводимости $Bi_{1,6}Ti_2Fe_xO_{6,4+1,5x}$

x	$E_{акт}$, эВ (1 кГц)	
	150 – 300, ºС	400 – 750, ºС
0,15	0,66 ± 0,08	1,19 ± 0,02
0,21	0,53 ± 0,02	1,05 ± 0,03
0,28	0,51 ± 0,04	0,68 ± 0,02
0,31	0,39 ± 0,04	1,00 ± 0,02
0,39	0,51 ± 0,02	0,93 ± 0,02

ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА Fe-Ni/C МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Костикова А.В.[1], Козлов В.В.[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4
kostikova89@mail.ru, kozlov@ips.ac.ru

Ключевые слова: металлоуглеродные нанокомпозиты, наночастицы сплава Fe-Ni, комбинационное рассеяние света

На данный момент наночастицы магнитных материалов имеют большое распространение в различных областях науки и техники. Их применяют в биомедицинских системах, катализе, системах записи информации. Наночастицы двойных сплавов, таких как Fe-Ni, обращают на себя внимание благодаря своим модифицированным магнитным и каталитическим свойствам по сравнению с монометаллическими наночастицами. Наряду с большим количеством возможных способов получения, нами выбран метод ИК нагрева полимеров, синергетический эффект которого позволяет увеличивать скорость химических реакций и сокращать время термообработки по сравнению, например, с резистивным нагревом.

Коллективом авторов разработан новый способ получения нанокомпозита $FeNi_3$/пиролизованный полиакрилонитрил при помощи ИК нагрева (Приоритетная заявка на патент № 2011123750/04(035131). Подтверждено получение наночастиц сплава FeNi3 с приблизительными размерами от 10 до 60 нм в углеродной матрице методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (рис. 1).

В данной работе методом комбинационного рассеяния света (КРС) изучалась структура углеродной матрицы нанокомпозита Fe-Ni/C в зависимости от температуры отжига и исходной концентрации солей металлов.

Исходя из полученных спектров КРС можно отметить, что суперпозиция полос в диапазоне волновых чисел 1200 – 1800 $см^{-1}$ дает нетипичный спектр графитоподобных материалов. Проведенные дополнительные исследования пленок аморфного алмазоподобного углерода (DLC), коммерческого графита, нанокристаллического графита (NCG) и ультрананокристаллического алмаза (UNCD) позволили сделать предположение, что структура углеродной матрицы исследуемых образцов представляет собой смесь аморфных и нанокристаллических кластеров, а также то, что структура углеродной матрицы исследуемых образцов ближе всего к структуре нанокристаллического графита. Отличие заключается в более высокой интенсивности D-полосы по сравнению с G-полосой. Для графеновых структур и нанотрубок углерода положение G-пика смещено в область 1600 $см^{-1}$. Принимая во внимание, что G-пик в исследуемых образцах расположен в области 1596 $см^{-1}$, то можно

предположить, что в структуре материалов присутствуют образования в виде графеновых листов и нанотрубок. В пользу существования графена говорят результаты исследования методом СЭМ.

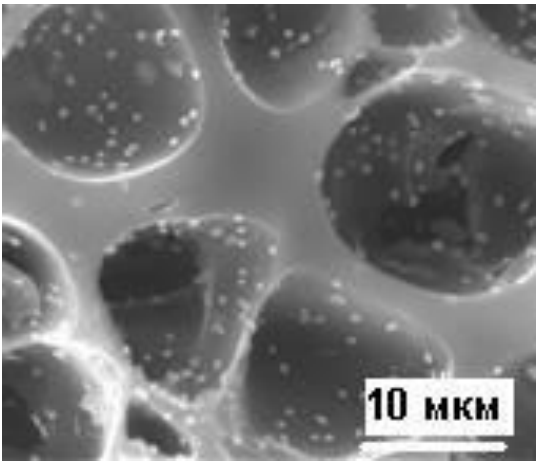


Рис. 1. Снимок СЭМ нанокомпозита Fe-Ni/C, синтезированного при 600 °С

На основании проведенных исследований методом КРС можно сделать следующие выводы, касающиеся структуры углеродной матрицы нанокомпозита Fe-Ni/C:

- при ИК нагреве полимера образуются аморфные, микрокристаллическая и нанокристаллическая графитоподбные углеродные фазы, которые характеризуются интенсивной D-полосой (ν=1340 ÷ 1358 см$^{-1}$) по сравнению с G-полосой (ν=1560 ÷ 1596 см$^{-1}$);

- G-пик (ν=1596 см$^{-1}$) на спектрах КРС наряду со снимками СЭМ подтверждает возможность образования графеновых структур при 600 и 700 °С в нанокомпозите;

- пик в области 1120 см$^{-1}$ и высокая интенсивность спектра КРС в области 1430-1480 см$^{-1}$ указывают на образование промежуточных продуктов деструкции полимера на границе наночастиц $FeNi_3$.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ VI И VIII ГРУПП И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Коцарева К.В.[1,2], **Трусова Е.А.**[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский проспект 49, 119991 Москва, Россия, kotsareva.k@gmail.com*

[2] *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

Ключевые слова: модифицированный золь-гель синтез, ультрадисперсные оксиды Co, Mo, Ni и W

В последнее десятилетие большой интерес исследователей и производственников вызывают ультрадисперсные порошки оксидов кобальта, никеля, вольфрама и молибдена, а также композиты на их основе. Они являются перспективными полупродуктами для создания новых высокочистых материалов широкого спектра назначения: катализаторы для нефтехимического производства, мелкозернистая керамика для солнечных батарей, топливных элементов, полупроводниковых и сенсорных материалов, накопителей энергии, малоразмерных электронных устройств [1]. Уникальные свойства этих перспективных материалов обусловлены нано- и субнаноразмерами их зерен.

Цели данной работы заключаются в создании метода получения нано- и субнанопорошков оксидов кобальта, никеля, молибдена и вольфрама и двойных оксидных композитов на их основе (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W) модифицированным золь-гель методом с использованием органических или минеральных солей, а также гексаметилентетрамина и N,N-диметилоктиламина в качестве стабилизаторов золей (1), исследование влияния ацетилацетона (AcAc) на процесс формирования коллоидных частиц (2) и режима термообработки синтезированного геля-интермедиата на морфологию полученных оксидов металлов (3).

Получены нано- и субнанопорошки оксидов кобальта, никеля, вольфрама. молибдена, и композитов на их основе с размером частиц 10-300 нм. Для сравнения была получена серия порошков аналогичного состава с размерами частиц 0.5-1.0 мкм. Объекты охарактеризованы с использованием рентгеновской дифракции, ПЭМ и БЭТ методов.

Показано, что дисперсность порошков можно моделировать на молекулярном уровне путем выбора стабилизатора золя, соблюдения установленных мольных отношений стабилизатора золя и металла, использования или исключения из реакционной смеси ацетилацетона в качестве комплексообразователя, а также изменяя график подъема температуры в ходе термообработ-

ки. Было установлено, что дисперсность оксидов в композитах, полученных из смешанных золей, повышается в 3-4 раза по сравнению с дисперсностью индивидуальных оксидов, синтезированных в тех же условиях. Однако, по данным рентгеновской дифракции, в двойных композитах наблюдается присутствие шпинелей, доля которых составляет 8-48 вес.%. Результаты ПЭМ (Рис. 1), показывающие, что полученные порошки состоят из дискретных наночастиц, подтверждаются данными о размере области когерентного рассеяния, полученными с помощью рентгеновской дифракции.

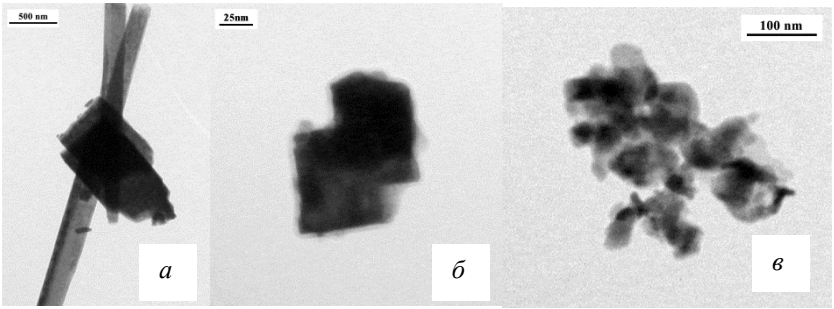


Рис. 1. Микрофотографии MoO3 (*а*), WO3 (*б*), NiO-MoO3 (*в*), полученные с помощью ПЭМ

Также композиция из смешанного золя была инкорпорирована в мезопористые Al- и Ti-силикаты, полученные по разработанному ранее способу [2] для тестирования в получении спиртов синтезом Фишера-Тропша. Первые испытания показали селективность по фракции спиртов C_{1-4} на уровне 25% [3], что говорит о перспективности исследований в направлении создания новых мезопористых каталитических систем на основе нанодисперсных Co-Mo-композитов.

Литература

1. Michael Z. Hu, Mark R. De Guire Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology: Ceramic Transactions - The American Ceramic Society: Westerville, 2003 – 296 p.
2. Е.А. Трусова, И.В. Загайнов, К.В. Вохминцев. Приемы “мокрой” химии в синтезе наноструктур. Перспективные материалы, 2011, № 13, С. 164-172.
3. Дорохов В.С., Елисеев О.Л., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Коган В.М. Исследование наноструктурированных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов для синтеза спиртов. Конференция молодых ученых по нефтехимии. 13-16 сентября 2011. Звенигород. Тезисы докладов. СС. 111-112.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Кочеткова А.С., Соснов Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26
annywka_08@list.ru

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, нанокомпозит, поливинилхлорид, нанодисперсный Al_2O_3

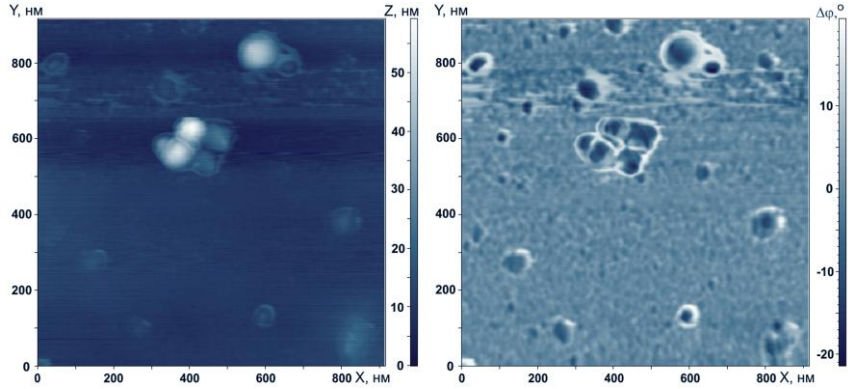
Полимерные материалы активно используются во многих областях промышленности. Одним из наиболее распространненых в использовании материалов является поливинилхлорид (ПВХ). Сферы его применения весьма разнообразны: строительство, медицина, пищевая промышленность и др., однако во многих случаях чистый полимер обладает недостаточными прочностными или функциональными свойствами. Поэтому важной становится возможность регулирования свойств полимеров, одним из путей которого является создание композиционных материалов с требуемыми свойствами за счет введение в состав полимерной матрицы наполнителей различного химического состава.

В работе методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовали поверхность нанокомпозитов на основе поливинилхлорида с введенным в него наполнителем.

Композиты были получены гомогенизацией наполнителя в расплаве ПВХ с последующей экструзией и каландрованием. В качестве наполнителя использовали нанодисперсный Al_2O_3 (размер частиц ~ 13 нм), содержание которого в составе композита варьировали в пределах 0,1 – 2,0 масс. %.

Исследование морфологии поверхности композитов осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия). Измерения проводили в конструктиве АСМ в полуконтактном режиме, с использованием кремниевых кантилеверов марки NSG-01.

АСМ-исследование морфологии поверхности композитов показало, что при любой концентрации наполнителя большая его часть собирается на поверхности полимерной матрицы (рис. 1). Режим фазового контраста, позволяющий из анализа изменений фазового сдвига амплитудно-частотной характеристики кантилевера выявить в составе участков поверхности образца различия, вызываемые адгезионными взаимодействиями между зондом и поверхностью, позволяет определить (рис. 1 б), что нанодисперсный Al_2O_3 коалесцирует с образованием округлых частиц диаметром от 20 до 80-100 нм (рис. 2), которые могут образовывать агломераты с латеральными размерами до 250 нм. Высота выступающей над поверхностью полимера части варьируется от 8 до 40 нм.



а б

Рис. 1. Морфология поверхности композита (ПВХ + 2,0 масс. % Al_2O_3):
а – топография поверхности,
б – исследование в режиме фазового контраста

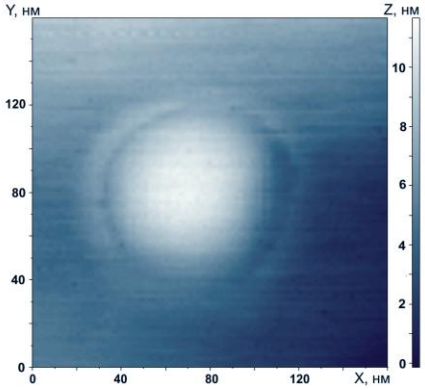


Рис. 2. АСМ-изображение топографии частицы Al_2O_3
на поверхности композита

Использование кантилеверов с радиусом кривизны острия < 10 нм позволяет выделить на границе раздела полимер - наполнитель характерную впадину, что свидетельствует об отсутствии смачивания частиц Al_2O_3 расплавленным ПВХ. Введение наполнителя, несмотря на его вытеснение на поверхность композита, приводит к улучшению функциональных свойств полимера (к примеру, паропроницаемость композита вдвое ниже, чем у исходного ПВХ), что позволяет направленно регулировать свойства материала применительно к различным сферам его использования.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 11-03-12040).

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ $NdCo_5$

Кошкидько Ю.С., Скоков К.П., Никитин С.А., Кузнецова Ю.В., Карпенков Д.Ю., Иванова Т.И., Пастушенков Ю.Г.

Тверской государственный университет, 170002 Тверь Садовый пер.35
yurec@mail.ru

Ключевые слова: анизотропия магнитокалорического эффекта, наноструктура, быстрозакаленные сплавы

Магнитные свойства интерметаллических соединений RCo_5 довольно хорошо изучены. Их отличительными особенностями являются высокие значения энергии магнитной анизотропии и магнитного момента [1]. В этой связи некоторые из них (например, $SmCo_5$) после своего открытия довольно быстро нашли применение в качестве постоянных магнитов, обладающих высокой температурной стабильностью. Кроме того, соединения RCo_5 обладают большим разнообразием магнитных фазовых переходов, что определяет большой интерес к ним в качестве объектов исследования. В работе [2] были обнаружены гигантские значения величины вращательного МКЭ соединения $NdCo_5$ в области спин-переориентационного фазового перехода (СПП). $NdCo_5$ обладает двумя СПП при температурах T_{SR1} = 245 K и T_{SR2} = 285 K. Целью данной работы явилось исследование влияния наноструктуры на МКЭ в области СПП в быстрозакалённых сплавах (БЗ) $NdCo_5$.

БЗ сплавы были получены методами разлива расплава $NdCo_5$ на быстро вращающийся массивный медный диск, линейная скорость вращения которого составляла 16 м/с.

Проведенные исследования микроструктуры БЗ сплава $NdCo_5$ методами атомно-силовой микроскопии показали, что в результате быстрого охлаждения расплава в полученных образцах образуются зерна с линейными размерами ~ 100 нм.

Исследования МКЭ БЗ сплава $NdCo_5$ были проведены прямым методом. Результаты измерения МКЭ БЗ сплава соединения $NdCo_5$ и сравнение их с МКЭ монокристалла данного соединения представлены на рис.1. Как видно из рис.1, МКЭ БЗ сплавов значительно меньше МКЭ, измеренного на монокристалле $NdCo_5$ вдоль оси **a**, но при этом значительно больше МКЭ, измеренного вдоль оси **c**. Для описания данного явления была применена статистическая модель, описывающая температурную зависимость МКЭ магнетика, состоящего из большого количества зерен с различной ориентацией магнитного момента.

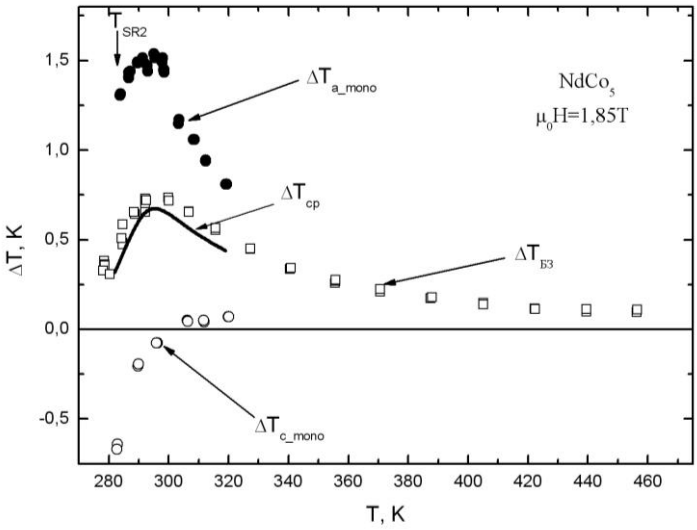


Рис. 1. МКЭ монокристалла $NdCo_5$, измеренный вдоль оси с и а, МКЭ БЗ сплава $NdCo_5$, а также рассчитанное среднее значение МКЭ

Анализ МКЭ быстрозакаленных сплавов $NdCo_5$ выявил, что в сплавах с размером зерен более 100 нм, размер зерен не оказывает влияние на величину МКЭ, а величина МКЭ быстрозакаленного сплава является суммой вкладов в МКЭ отдельных зерен.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ «Научно и научно-педагогические кадры инновационной России», гранта РФФИ 10-02-00721 и программы «НАИРИТ».

Литература

1. Ermolenko A.S. Magnetocrystalline anisotropy of rare earth intermetallics // IEEE Trans. Magn. 1976. V.12. P. 992-996.
2. Nikitin S.A., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Pastushenkov Yu.G., and Ivanova T.I. Giant Rotating Magnetocaloric Effect in the Region of Spin-Reorientation Transition in the $NdCo_5$ Single Crystal // Phys. Rev. Lett. 2010. V.105. P.137205.

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МАКРОЦИЛИНДРОВ СО СТЕНКАМИ ИЗ РАДИАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАССИВОВ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Кремлев К.В.[1], Каверин Б.С.[1], Объедков А.М.[1], Егоров В.А.[1], Кетков С.Ю.[1], Гусев С.А.[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина 45, Нижний Новгород.
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики микроструктур Российской академии наук, ГСП-105, Нижний Новгород
kkremlev@mail.ru

Ключевые слова: наноматериалы, МУНТ, MOCVD

Макроцилиндр со стенками из радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) привлекателен тем, что по существу представляет простейшее из устройств, которое удается создать исключительно за счет самоорганизации МУНТ в процессе их роста на цилиндрической кварцевой подложке.

Разработанная нами MOCVD-технология синтеза макроцилиндров позволяет создавать массивы из нанотрубок с различным временем осаждения. Рост массивов из ориентированных МУНТ происходит при термическом разложении смеси металлоорганического (ферроцен) и органического (толуол) прекурсоров в токе аргона при атмосферном давлении на кварцевой цилиндрической подложке, размещенной в MOCVD реакторе.

Время синтеза макроцилиндров варьировалось от 1 до 9 часов. На рис. 1 представлены цилиндры с различным временем синтеза. В свободном состоянии оказались устойчивыми к различным механическим воздействиям лишь цилиндры, со временем осаждения от 5 часов.

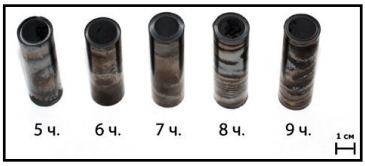


Рис. 1. Фотография серии макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ

Макроскопические параметры – наружный диаметр и длина определяются размерами установки и в нашем случае равны d = 17 мм, L ~ 50 мм. Внутренний диаметр и связанная с ним простым соотношением толщина стенки связаны с условиями осаждения и в нашем случае находятся в пределах d = 11 – 12 мм, h = 2.0 – 3.0 мм. В ходе проведенных исследований, было показано, что структура макроцилиндра имеет сложное строение, обуслов-

ленное различными режимами осаждения МУНТ в процессе роста макроцилиндра. По результатам исследований, выделено четыре области (рис. 2), в которых наблюдаются отличия в строении макроцилиндра.

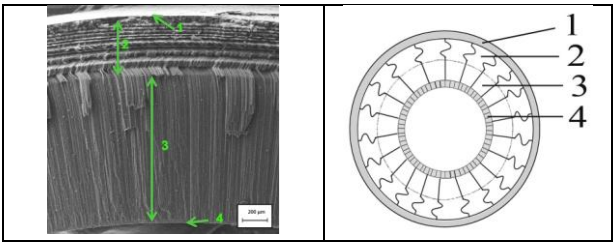


Рис. 2. РЭМ микрофотография и схема строения торца макроцилиндра с приведенными на них обозначениями зон

Наибольший интерес представляет ответ на вопрос, каким образом происходит структурирование цилиндра и образование четко различимых зон его строения. Внешняя зона цилиндра ((1) на рис. 2 и рис. 3) представляет собой слой, состоящий из разориентированных МУНТ. Следующая зона волнистых прядей ((2) на рис. 2 и рис. 3). В таких покрытиях слоистость отражает периодическое изменение состава. В данном случае «слои» образованы волнообразными изгибами МУНТ синхронизованными по всему периметру цилиндра. Третья зона ((3) на рис. 2 и рис. 3) представляет собой относительно прямые радиально расположенные, по отношению к подложке, пряди и составляет основную часть стенки цилиндра. И, наконец, четвертая зона, ((4) на рис. 2 и рис. 3) «коврик» из разориентированных МУНТ, с сечениями меньшими, чем в прядях. Нами, с использованием методов РФА, ТГА, РЭМ и ПЭМ проведено детальное исследование зонной структуры макроцилиндра.

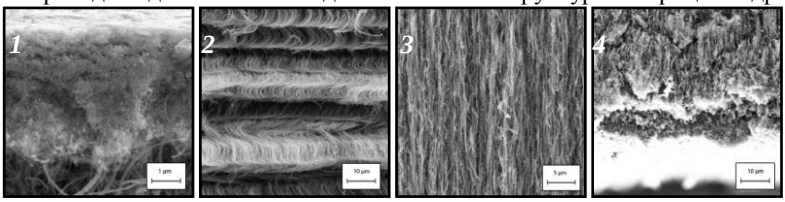


Рис. 3. РЭМ микрофотографии различных зон макроцилиндра

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

АНАЛИЗ СОСТАВА И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК

Крылов И.Б.[1], Терентьев А.О.[1], Фастов С.А.[2]

[2] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
[1] ЗАО «Нанотехнологии и инновации», Зеленоград
krylovigor@yandex.ru

Ключевые слова: алюмосиликатные нанотрубки, лекарственные препараты, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия

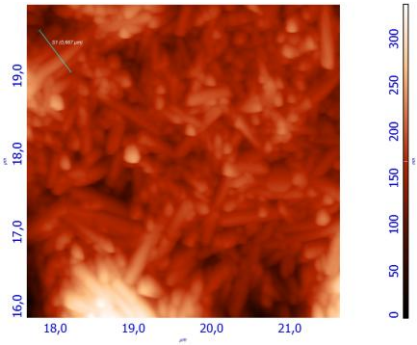
Нанотрубки — материалы, обладающие внутренней полостью, находят применение в качестве контейнеров для адресной доставки лекарств и обеспечения пролонгированного эффекта лекарственных препаратов.

Алюмосиликатные нанотрубки (ANT), использованные в настоящей работе, характеризуются химической стабильностью, механической прочностью и высокой сорбционной способностью, что дает возможность запечатывать внутри лекарственный препарат. Они могут быть получены как из природных источников, так и путём химического синтеза.

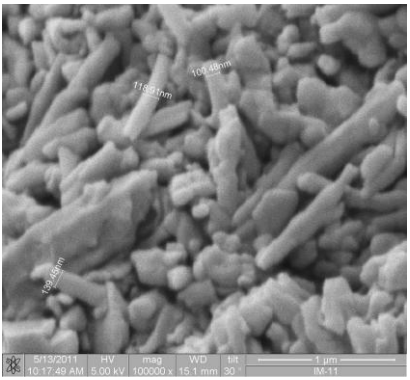
Алюмосиликатные нанотрубки типов ANT-EP/9 и ANT-EP/11 произведены по технологии разработанной ЗАО «Нанотехнологии и инновации» согласно ТУ 57 2920-001-17527415-12, которые распространяются на каолин трубчатый обогащённый, родственный по своему составу минералу каолинит (Al_2O_3•2SiO_2•2H_2O).

Оценку геометрических размеров алюмосиликатных нанотрубок проводили с использованием атомно-силовой микроскопии на приборе «Solver Pro, NT-MDT» полуконтактным методом, сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D по стандартной методике получения РЭМ-изображения в режиме регистрации медленных вторичных электронов с последующей записью оцифрованного изображения на электронные носители и просвечивающей электронной микроскопии методом негативного контрастирования.

Химический состав алюмосиликатных нанотрубок определяли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM”X «Thermo Scientific» с использованием стандартных программ входящих в базовую комплектацию прибора.



ANT-EP/9



ANT-EP/11

Работа выполнена в рамках государственного контракта №16.513.11.3108 по теме: «Разработка методов получения комплексов наноматериалов (наноконтейнеров) и биологически активных веществ с целью создания антипаразитарных, противомикробных и антимикотических препаратов нового класса».

ПОСЛОЙНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ PVD-ПОКРЫТИЯ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кудактин Р.С., Ермалицкая К.Ф.

Белорусский государственный университет
220030, пр. Независимости, 4-149, г. Минск, Беларусь
ermalitskaia@gmail.com

Ключевые слова: PVD-покрытие, лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, расфокусировка излучения

PVD (physical vapor deposition) - покрытия являются одним из наиболее распространенных способов улучшения характеристик (коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости, срока службы и др.) промышленных изделий. В большинстве случаев данные покрытия наносятся на объекты из металлов и сплавов, однако в последнее время напыление осуществляется и на неметаллическую основу. При этом из-за хрупкости самого образца существенно снижается количество методов, которые можно использовать для исследования покрытия. Целью данной работы было исследование возможностей лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для послойного элементного анализа с субмикронным разрешением титанового PVD-покрытия кремния.

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 (производства LOTIS-Tii, г. Минск), источник испарения вещества и возбуждения эмиссионных спектров – Nd:YAG-лазер с длиной волны 1064 нм, длительностью импульсов – 15 нс, частотой следования импульсов – 10 Гц. Все измерения проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении. Исследования степени деструкции поверхности с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 показали, что при воздействии лазерного импульса на поверхности образца образуется кратер диаметром 50 мкм и глубиной 3 мкм. Это означает, что данное лазерное излучение не может быть напрямую использовано для послойного анализа PVD-покрытий.

Для уменьшения толщины испаряемого слоя был предложен метод расфокусировки лазерного излучения относительно поверхности образца, позволяющий снизить толщину слоя с 3 до 0,1 мкм. При этом расфокусированное лазерное излучение удовлетворяет основным требованиям к источнику возбуждения спектров для прямого послойного анализа покрытий: постоянная испаряемая толщина слоя; равномерность испарения со всей эффективной площади эрозионного пятна и превышение уровня аналитического сигнала над уровнем фона в несколько раз.

Объектом исследования являлась кремниевая пластина, на которую наносилось покрытие из титана методом конденсации с ионной бомбардировкой. Данная система подвергалась воздействию совмещенных и одиночных

плазменных потоков, формируемых в вакуумно-дуговых разрядах. Ток дуги составлял 100 А, отрицательное опорное напряжение – 120 В, толщина покрытия – 1-2 микрометров. Пластина дополнительно обрабатывался потоками азотной плазмы (КПП), сформированными в магнитно-плазменном компрессоре, с различным числом плазменных импульсов (от 1 до 5). Длительность воздействия составляла ~ 100 мкс. Эксперименты проводились в режиме «остаточной атмосферы», при котором в предварительно откаченную камеру вводили плазмообразующее вещество – азот – до давления 400 Па. Плотность мощности потока изменялась в диапазоне $(1,5 \div 3,5) \cdot 10^5$ Вт/см^2, что было достаточно для расплавления поверхностных слоев и легирования стали материалами покрытия и плазмообразущим веществом (азот) с возможностью образования нитридных фаз, твердых растворов и интерметаллидов. В результате была сформирована многослойная структура, толщиной 10÷15 мкм.

Проведенные эксперименты показали, что воздействие сдвоенных лазерных импульсов, как сфокусированных на поверхности, так и расфокусированных не приводит к разрушению кремниевой основы. Зависимости интенсивности спектральной линий титана λ=390.2 нм и кремния λ=390.6 нм от глубины залегания слоя *h* в PVD-покрытия кремниевой пластины до и после обработки потоками азотной плазмы приведены на рис. 1. Обработка плазмой приводит к тому, что атомы однородного микронного покрытия диффундируют вглубь основы, в результате чего на поверхности образца образуется двухкомпонентная система, толщиной несколько микрометров.

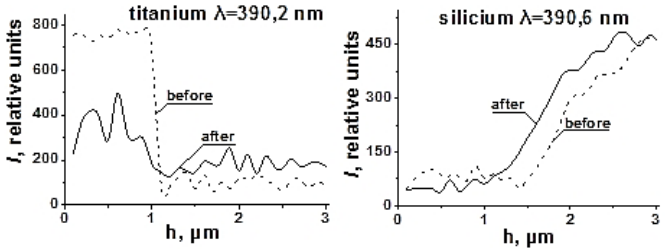


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральных линий титана λ = 390.2 нм и кремния λ = 390.6 нм от глубины залегания слоя h в PVD-покрытия кремниевой пластины до и после обработки потоками азотной плазмы

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ ZnO ИЗ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

Кузовкова А.А., Новикова В.С., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Хорошилов А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева; 125047,г. Москва, Миусская площадь, д. 9
anna-kaa@mail.ru

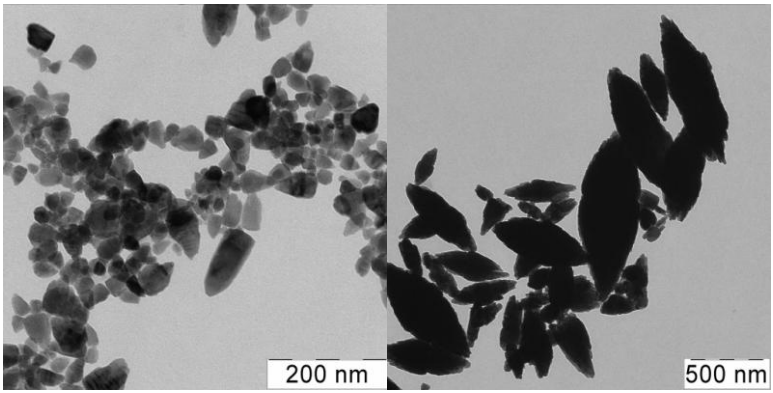
В последние годы интерес к изучению наночастиц возрос. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов для получения эффективных катализаторов, элементов микроэлектронных и оптических устройств, а так же для создания биосовместимых и прочных имплантов и протезов.

Оксид цинка, в наноразмерном состоянии, является перспективным материалом для использования его в производстве сенсорных материалов и полупроводниковых устройств, а так же для применения его в производстве различных лекарственных и косметических средств.

В данной работе рассмотрен способ получения золей оксида цинка из водонерастворимых соединений цинка, в частности – из порошка оксида цинка и порошка оксида цинка, содержащего изотоп Zn^{65}.

На первом этапе, данной работы, проводили растворение порошков оксида цинка в концентрированной азотной кислоте, с целью получения раствора соли нитрата цинка, затем полученный раствор разбавляли дистиллированной водой и проводили многократное выпаривание, до значения pH среды 6,0. В ходе дальнейшего эксперимента, был проведен гидролиз полученного раствора $Zn(NO_3)_2$ в присутствии водного раствора аммиака. Полученный гидроксид цинка отмывали от электролита и затем диспергировали в дистиллированной воде. Полученную дисперсию нагревали до температуры 100° С и добавляли 0,1 М раствор $Zn(NO_3)_2$, который выполнял функцию пептизатора. В результате получали агрегативно устойчивые системы молочно-белого цвета с pH 6,8-7,0. С помощью рентгенографических исследований было установлено, что дисперсная фаза гидрозолей состоит из оксида цинка с гексагональной структурой типа вюрцит, пространственная группа $P6_3/mc$. Методом фотон-корелляционной спектроскопии было установлено, что радиус полученных частиц лежит в интервале от 70 –150 нм для золя полученного из порошка изотопа и в интервале 100 – 800 нм, для золей полученных из порошка оксида цинка.

На рис. 1 представлены микрофотографии частиц полученных систем.



а б

Рис. 1. Микрофотография частиц полученных золей: а) золь получен из порошка оксида цинка ($Zn^{65}O$); б) золь получен из порошка оксида цинка

Из представленных микрофотографий видно, что системы полидисперсны. Частицы золя полученного из порошка оксида цинка имеют веретеноподобную форму, а частицы золя полученного из изотопа оксида цинка представляют собой пластины, которые имеют клиновидную форму.

Методом макроэлектрофореза было установлено, что частицы золей заряжены положительно дзета (ς) - потенциал полученных систем составил: для золя полученного из порошка оксида цинка 47 мВ, для золя полученного из порошка изотопа оксида цинка 32 мВ.

ФОРМИРОВАНИЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕРФЕЙСОВ КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Pd, Ni, Ir, Ru) ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ГРАФЕНОВЫХ ПЛОСКОСТЯХ. МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ

Курбанова Э.Д., Полухин В.А.

Институт металлургии УрО РАН,
620012, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
kurbellua@mail.ru

Ключевые слова: нанокластеры, графен, гетероструктуры, термостабильность

В связи с открытием монослойных углеродных и двумерных гетероструктурных Me/G спейсеров-псевдофаз (от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов в элементарной ячейке) с ячеистой суперструктурой по типу «муаре» возник интерес их практического применения в оптоэлектронике, учитывая нулевое значение их запрещенных зон и управляемую проводимость-электронную или дырочную. Они представляют собой металлические нанокластеры, осажденные при криогенных температурах на графеновые наностопки (покрытые сжиженным инертным газом) из моноатомных (5-10) плоскостей достаточно большой площади. Самой эффективной разновидностью CVD-метода для производства требуемых графеновых стопок из нескольких моноатомных плоскостей является эпитаксия паровой фазы углерода, полученной термическим разложением этилена, на металлические плоскости (обычно Ir, Pd, Ni, Ru или SiC - субстраты). Поскольку Me-субстрат всегда гораздо толще, чем даже мультислойный графен, естественно, что у синтезированного интерфейс-композита параметры решетки близки к таковым Me-субстрата. Интерфейсные гетероструктуры при взаимодействии атомов монослойного графена образуют с атомами металла в четырех прилегающих слоях три возможных типа координационных упаковок в виде рингкластеров (рис. 1): (а) с координациями из 3-6 атомов графена, покрывающих атомы металлов из первого и третьего прилегающих слоев (вершина ГЦК), (б) первого и второго (вершина ГПУ), а также (в) второго и третьего атомов металла (ГПУ/ГЦК). Отметим, что наиболее устойчивые координации, по нашим оценкам, образуются вершинами ГЦК. Экспериментально выявлено, что наивысшей стабильностью обладают муаровые суперрешетки интерфейса Ir/G.

В ходе компьютерного моделирования процесса осаждения на поверхность (111) ГЦК кристалла нанокластеров металлов выявлен существенный рост температуры начала всех стадий плавления изолированных и позиционированных на подложках кластеров: изомеризации, разрушения фасеточной структуры, квазиплавления, исчезновение оболочечной структуры с противоположно направленными моментами количества движения по слоям. При

этом сформированные координации не всегда соответствуют таковым изолированных кластеров с максимально возможной плотностью связей. Сами уникальные свойства формируемой гетероструктуры пограничного слоя контактирующей плоскости металла с графеном (Me/G) определяются степенью гибридизации π-состояний с электронными состояниями d_z переходных металлов с учетом характера зонной структуры металла. Что касается влияния графеновой подложки на стабильность структуры самих кластеров, то как следует из результатов моделирования термической эволюции кластеров никеля осажденных на графеновой/алмазной подложке, наиболее энергетической устойчивой оказалась не икосаэдрическая структура, как у изолированных кластеров, а ГЦК. При этом влияние подложки усиливалось при разогреве и с появлением ненулевых значений тангенциальной диффузии, вызывавших не только сильные искажения в координациях атомов металлов в зонах контакта, но и приводивших к эффекту «личинга» - за счет адсорбирования отдельных атомов кластера поверхностью подложки. Так атомы никеля кластеров Pd_N и Ni_N (N:309-561), размещенных на графеновых подложках, уже при температурах 370-420 взаимодействуя с углеродом, формировали в зоне контакта (111)-грань/графен из атомов углерода шеститиугольники с одинарными и двойными изогнутыми связями sp^2 и sp^3 (т.е. ринг-кластеры). Сближение атомов Me и графена вызвано их усиливающимся притяжением благодаря перекрыванию орбиталей d_z никеля и π атомов углерода графеновой подложки. Кроме того, Ферми уровень в гетероструктуре позиционирован вблизи пересечения графеновых π и π^* связей. Из анализа зафиксированного сдвига зарядовой плотности между орбиталями графена и таковой электронов в металле также следует, что возмущение π и π^* орбиталей графена в интерфейсе гетероструктур (111) Ni, Co, Fe/G является более явным, чем для гетероструктуры (111) Cu/G.

Кроме того, оценка коэффициентов теплопроводности формируемого интерфейса и прилегающих графеновых слоев в рамках МД-эксперимента показала их многократное превышение в (5-6 раз) в сравнении с коэффициентами в металлах закрепленных кластеров. Это несомненно повышает эффективность теплоотвода в системе кластер/графен и способствует поддержанию необходимых температурных режимов функционирования созданных на их основе устройств: катализаторов, транзисторов, переключателей.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СВЕТОДИОДЫ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 360 НМ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaN

Курин С.Ю.[1,2], Антипов А.А.[2], Бараш И.С.[2], Роенков А.Д.[2], Макаров Ю.Н.[2], Хелава Х.[3]

[1]Академический университет – научно образовательный центр нанотехнологий РАН, ул. Хлопина, 8/3, 194021, Санкт-Петербург, Россия
[2]ООО «Нитридные кристаллы», пр. Энгельса, 27, 194156, Санкт-Петербург, Россия
[3]Helava Systems Inc., 181 E Industry Court, Site B, Deer Park, NY 11729, USA
skaphos@rambler.ru

Ключевые слова: ультрафиолетовый светодиод, гетероструктура, эпитаксиальный слой, хлоридно-гидридная эпитаксия, нитрид галлия

Ультрафиолетовое (УФ) излучение широко используется в ряде отраслей промышленности, медицине, измерительной аппаратуре. В диапазоне 320-390 нм (ближний УФ) особенно актуально применение УФ излучения для фотополимеризации материалов и фотокаталитической очистки воды и воздуха. В настоящее время в качестве источника УФ излучения используются ртутные газоразрядные лампы. Замена таких ламп на УФ светодиоды позволит в десятки раз увеличить срок службы УФ приборов, значительно снизить их энергопотребление, уменьшить загрязнение окружающей среды ртутью.

Основными проблемами создания УФ светодиодов с высокими техническими характеристиками (низкой потребляемой мощностью, длительным сроком службы и высоким КПД) являются низкое качество эпитаксиальных гетероструктур, имеющих высокую плотность дислокаций, а также высокая себестоимость их выращивания традиционными эпитаксиальными методами: молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) и газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений (МОГФЭ).

Для решения вышеуказанных проблем в настоящей работе предлагается использовать метод хлоридно-гидридной эпитаксии (ХГЭ) для выращивания эпитаксиальных гетероструктур УФ светодиодов. Данный метод имеет ряд технологических преимуществ перед МЛЭ и МОГФЭ, а также позволяет добиться значительного снижения себестоимости производства УФ светодиодов. В частности, ХГЭ позволяет получать эпитаксиальные слои высокого кристаллического качества с высокими уровнями легирования, обеспечивая при этом возможность управления скоростью роста в широких пределах: от долей микрометра до десятков и сотен микрометров в час.

УФ светодиоды с длиной волны менее 365 нм, в отличие от светодиодов видимого диапазона, можно изготовить из материалов на основе нитридов III группы, не содержащих индия (In). В этом случае рассогласование постоянных решеток полупроводниковых материалов, составляющих гетеростру-

туру, оказывается сравнительно малым, что позволяет выращивать толстые активные слои без релаксации напряжений, протекающей с образованием дислокаций.

Эпитаксиальные процессы роста гетероструктур УФ светодиодов проводились на одноподложечном реакторе ХГЭ, позволяющем осаждать на подложках диаметром 2 дюйма слои нитридов металлов III группы, включая нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN) и их твердые растворы.

Для эпитаксиальных процессов роста гетероструктур УФ светодиодов использовались подложки AlN и сапфира (Al_2O_3) ориентации (0001). Эпитаксиальные процессы проводились при давлениях, близких к атмосферному. Аммиак (NH_3), хлорид галлия (GaCl) и трихлорид алюминия ($AlCl_3$) использовались в качестве соединений-источников, кремний (Si) и магний (Mg) − в качестве легирующих примесей. Аргон использовался в качестве несущего газа.

Полученные гетероструктуры были исследованы методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), рентгеновской дифрактометрии (РДА), атомно-силовой микроскопии (АСМ), фотолюминесценции (ФЛ), электролюминесценции (ЭЛ). Длина волны максимума ФЛ составила 359,5-362,0 нм, полуширина спектра ФЛ – 10,6-11,8 нм (Рис. 1). После изготовления чипов УФ светодиодов из гетероструктур, выращенных на подложках Al_2O_3, был определен срок службы УФ светодиодов – 1850 часов при плотности тока 50 А/см^2.

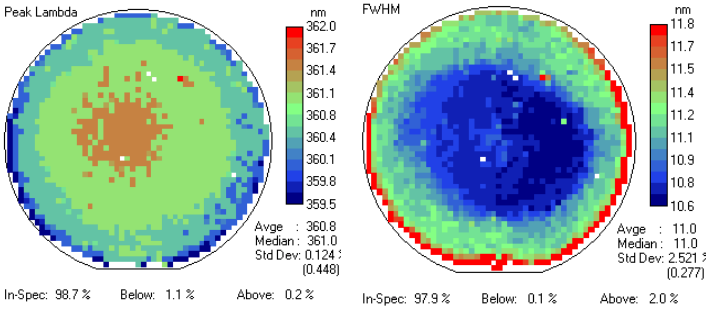


Рис. 1. Карта фотолюминесценции гетероструктур УФ светодиодов: слева – распределение длины волны максимума ФЛ, справа – распределение полуширины спектра ФЛ

АЛКОКСОПРОИЗВОДНЫЕ РЕНИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кутылев С.А.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
119571 г. Москва, пр-т Вернадского д. 86.
sakutylev@mitht.ru

Ключевые слова: алкоксопроизводные, рений, электрохимия

Одним из перспективных подходов к получению материалов с заданным комплексом свойств является алкоксотехнология, которая состоит в гидролитическом или термическом разложении алкоксопроизводных металлов. К преимуществам метода можно отнести возможность получения материалов высокой степени чистоты, с заданным химическим и гранулометрическим составами, проведение процессов при низких температурах, простота нанесения прекурсоров на различные носители.

Среди существующих методов синтеза алкоксосоединений, включающих в себя методы замещения лигандов, реакции с использованием оксида рения VII, электрохимический способ можно назвать самым удобным с технологической точки зрения, а также ввиду гибкости и низких затрат. Тогда как недостатки альтернативных методов заключаются в их многостадийности, трудоёмкости, необходимости использования сложного оборудования, а также сложности автоматизации процесса. Кроме того, часто получение исходных соединений представляет собой самостоятельную задачу синтеза. Электрохимический синтез заключается в анодном растворении металла или сплава под действием электрического тока в требуемом спирте в присутствии электропроводящей добавки.

Выбор объектов исследования диктуется следующими соображениями: сплавы на основе никеля и рения (Ni - Re (7-12%) являются уникальным материалом для производства деталей газовых турбин пятого поколения (рабочая температура 2000 К). Получение наноразмерных порошков сплавов при низкой (менее 900 оС) температуре представляет хорошо просматриваемую перспективу применения.

Результаты работы

Синтез. В качестве растворимого анода использовались сплавы Ni-Re(10), и индивидуальные металлы(Re, Ni). Катодом являлась платиновая пластинка, площадью 3 $см^2$. Средой служил абсолютированный метиловый спирт, марки Merck KGaA, чистотой $\geq$ 99,9% с содержанием воды $\leq$ 0,003%, объемом 100 мл для каждого синтеза, в качестве электропроводящей добавки использовался LiCl (C = 0,025 М), предварительно обезвоженный, методом

термической сушки в вакууме. Для реализации процесса электрохимического растворения использовали программированный источник тока TDK Lamda GEN600-1,3. ,в качестве реактора использовалась электрохимическая ячейка с водным охлаждением, объемом 0,5 литраф.

В таблице 1 представлены параметры синтезов.

Таблица 1. Ход синтезов

Сплав	Время синтеза, ч.	$m_{до\ растворения/после\ растворения}$, г	I, мА.	Цвет электролита
Ni-Re(10%)	8	2,0524/0,8645	200	Желтоватый
Re	10	7,5534/6,7578	50	Черный
Ni	7	1,2767/0,9852	30	Бирюзовый

Показано, что кристаллизация из электролита, полученного анодным растворением рения в метиловом спирте, приводит к образованию индивидуальных соединений общей формулы $Re_4O_{6-y}(OMe)_{12+y}$, где $0 < y < 4$.

Из электролита, полученного анодным растворением никеля в метиловом спирте кристаллизуется $Ni(OCH_3)_2$.

Образец, полученный при кристаллизации из электролита растворения Ni-Re(10%) сплава вероятно, представляет собой биметаллический рений-, никель- содержащий метоксокомплек с общей формулой $Ni_xRe_yO_m(OCH_3)_z$. Результаты химического анализа неоднозначны и требуют уточнения.

Литература

1. П. А. Щеглов, Д. В. Дробот, Изв. АН. Сер. Хим. 2005, 10, 2177.
2. “Soft” chemistry methods appear as an effective way for production of superdispersive (nano-sized) materials based on Re and d-elements of V-VIII groups / D. V. Drobot, O. V. Chernyshova, O. S. Kriyzhovets, K. A. Smirnova, I. V. Mazilin, A. V. Shevelkov, M. V. Tsodikov, O. V. Petrakova, A. V. Chistyakov // 7th Intern. Symposium on Technetium and Rhenium, Moscow, Russia 04.07.2011–08.07.2011. –Moscow, 2011. – P.29.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ С КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ

Лавит А.И., Жигунов В.В.

Тульский государственный университет,
300012, г. Тула, пр. Ленина, 92
annlavit@rambler.ru

Ключевые слова: математическое моделирование, диффузия, многофазная система, микрокристаллы

Исследования процессов, протекающих при получении микро- и нанокристаллов с композиционной структурой, актуальны для решения практических задач, связанных с созданием материалов с заданным комплексом свойств. Одним из методов получения композиционных порошков, в которых каждая частица представляет собой двухфазный сплав никеля и карбида титана, является карбидизация порошка никелида титана, полученного в ходе гидриднокальциевого восстановления [1]. При этом основным структурообразующим процессом является диффузионный массоперенос, сопровождающийся фазовыми превращениями.

Схему процесса карбидизации никелида титана, позволяющую оценить его кинетические и структурные характеристики, можно представить следующим образом. В центре каждой частицы на начальной стадии процесса сохраняется слой никелида титана TiNi. В результате взаимной диффузии никеля и титана ближе к поверхности образуются слои $TiNi_3$, и твёрдого раствора титана в никеле. Диффузия углерода приводит к возникновению и росту в слое твердого раствора титана в никеле дисперсных микро- и наночастиц карбида титана.

Оценка времени внутренней карбидизации показала, что оно составляет при температуре процесса 1000°С ~ 56 с, для 1100 °С ~ 17 с, а для 1200 °С ~ 6 с [1, 2]. Следовательно, длительность процесса в целом, которая по экспериментальным данным, приведенным в [1], достигает нескольких часов, лимитируется процессом взаимной диффузии титана и никеля.

Корректная математическая модель такого процесса должна описывать диффузию в многофазном теле при нестационарных межфазных границах, а также явления зарождения и исчезновения фаз. Задача рассматривается в одномерной постановке. Диффузия, как известно, протекает различно внутри фазы и на межфазной границе. Скорость межфазной диффузии на несколько порядков выше скорости внутрифазной диффузии, поэтому предполагается, что межфазная диффузия протекает мгновенно. В соответствии с этим толщина граничного слоя принимается равной нулю.

Рассматривается частица, имеющая форму шара радиуса R_0, где R_0 – известная величина. В начальный момент частица состоит целиком из нике-

лида титана TiNi с известной атомной концентрацией титана c_0. Далее начинается изотермический процесс диффузии. Предполагается, что частица окружена толстым сферическим слоем никеля с наружным радиусом R_1.

Для решения задачи Стефана, возникающей при моделировании диффузии в данном случае, предложен вариант метода сквозного счета. Используется обобщенный метод Галеркина, в котором координатные функции не обязаны удовлетворять естественным граничным условиям. Интегрирование по времени выполняется по конечноразностной схеме Кранка-Николсон, а по пространственным координатам – методом конечных элементов.

На рис. 1 представлены результаты решения для $T = 1100^{\circ}C$.

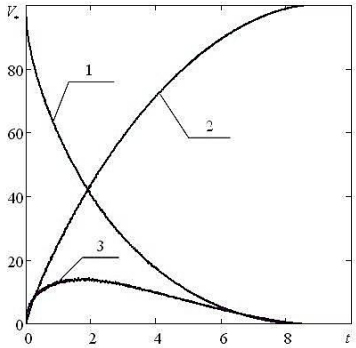


Рис. 1. Зависимости относительных объемов, занимаемых фазами, от времени. По оси абсцисс отложено время t в часах, по оси ординат – относительный объем фазы в процентах.
Обозначения: 1 – TiNi, 2- Ni, 3 – Ni_3Ti

Сопоставление с данными рентгеновского фазового анализа продуктов реакции карбидизации, показывает, что разработанная методика моделирования дает возможность получать не только качественно верную картину кинетики процесса, но и приемлемые количественные результаты.

Литература

1. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Жигунов В.В.// Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 4. С.9-14.
2. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов.- М.: Металлургия, 1979.- 200 с.

КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ В АНТИФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ЭПАФ

[1]Лапицкий А.В., [2]Сычев А.А., [3]Бардушкин В.В., [2]Сычев А.П.

[1]Ростовский госуниверситет путей сообщения, Ростов-на-Дону, пл. Народного Ополчения, д. 2, lapaleksandr@yandex.ru;
[2]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41;
[3]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5, bardushkin@mail.ru

Ключевые слова: композиты, включения, эпоксидная матрица, операторы концентраций напряжений и деформаций, моделирование

Для получения высокопрочных и теплостойких композитных материалов на основе полимерных матриц перспективными связующими являются соединения с высоким содержанием эпоксидных групп – от 28 до 54% (это в 1,5 – 2,5 раза выше, чем у наиболее часто применяемой в промышленности отечественной смолы марки ЭД-20 или ее американского аналога DER-330) [1]. В [1] приведены результаты исследований прочностных и теплофизических показателей различных эпоксидных материалов на основе триглицидилпараминофенола, в том числе, смолы марки ЭПАФ (содержание эпоксидных групп – 38%). Показано, в частности, что отвержденные полимеры на основе ЭПАФ достигают максимальных значений физико-механических показателей для описанных в литературе материалов такого класса, а указанные составы связующих могут представлять особый интерес для высокопрочных и теплостойких армированных пластиков и клеев.

Целью работы является моделирование локальных упругих свойств дисперснонаполненных антифрикционных композитов на основе связующего ЭПАФ в зависимости от концентрации их компонентов. Указанные характеристики определяются безразмерными операторами (тензорами) концентраций напряжений $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ и деформаций $K^{\varepsilon}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор случайной точки среды. Операторы концентраций связывают локальные значения тензора напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ (деформаций $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$) со средними по материалу напряжениями $<\sigma_{kl}(\mathbf{r})>$ (деформациями $<\varepsilon_{kl}(\mathbf{r})>$) [2]:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K^{\sigma}_{ijkl}(\mathbf{r}) < \sigma_{kl}(\mathbf{r}) >, \quad \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = K^{\varepsilon}_{ijkl}(\mathbf{r}) < \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) >.$$

Для корректного анализа операторов концентраций необходимо решать систему стохастических дифференциальных уравнений 2-го порядка (уравнений равновесия) с соответствующими граничными условиями. Используя метод функций Грина с помощью специально вводимого однородного тела сравнения, в рамках обобщенного сингулярного приближения теории

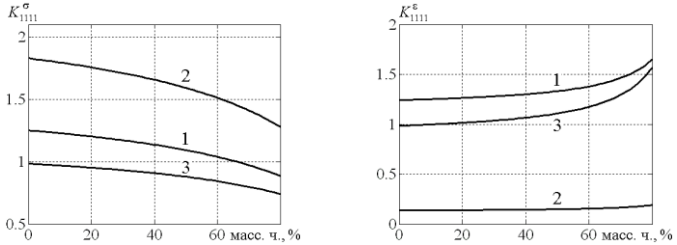
случайных полей [2], в работе получены выражения для операторов концентраций напряжений и деформаций.

Учитывая результаты проведенных в [1] исследований, в работе рассматриваются модельные трехкомпонентные композиты с включениями сферической формы одинакового среднего радиуса. Модули упругости компонентов материалов представлены в табл. 1 (E – модуль Юнга при сжатии, γ – коэффициент Пуассона, ρ – плотность).

Таблица 1. Модули упругости компонентов композита

Материал компонента	E, ГПа	γ	ρ, г/см^3
Графит	10,9	0,235	2,267
Медь	125	0,28	8,93
ЭПАФ	5,4	0,46	1,30

Графики, представленные на рис. 1, описывают зависимости значений компонент 1111 операторов K^σ и K^ε при изменении концентрации включений 2-го типа. Компонента 11 «отвечает» в материале за сжимающее воздействие в направлении оси абсцисс.



а *б*

Рис. 1. Зависимости компонент 1111 операторов K^σ (*а*) и K^ε (*б*) от концентрации меди при 10% (по массе) концентрации графита:
1 – графит; 2 – медь; 3 – ЭПАФ

Исследования показали, что связующее ЭПАФ хорошо передает нагрузку, перераспределяя ее между включениями упрочняющей (медь) и антифрикционной (графит) фаз композита, т.к. значения компонент операторов концентраций в матрице близки к единице.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-08-01163-а.

Литература

1. *Лапицкий А.В.* Эпоксидные полимерные матрицы для высокопрочных и теплостойких композитов. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 2. – С. 12-15.
2. *Бардушкин В., Яковлев В.* Механика микроструктур (эффективные и локальные свойства текстурированных поликристаллов и композитов). – Германия, Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing, 2011. – 164 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И УЛЬТРАСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАРБОНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ласанху К.А. [1], **Касмамытов Н.К.** [2]

Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР
г. Бишкек, Кыргызстан,
MegaCom17@mail.ru[1]*; nurkas@mail.ru*[2]

Ключевые слова: нитрид кремния, нестехиометрический карбонитрид кремния, кислота, ультраструктура, свойства

В лаборатории порошковых материалов Института физико-технических проблем и материаловедения Национальной Академии наук Кыргызской Республики разработана технология [1-3] получения нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов (НУКМ) на основе нитрида и нестехиометрического карбонитрида кремния.

Для исследования низкотемпературной теплоемкости и химической устойчивости НУКМ в концентрированных кислотах и щелочах были изготовлены две партии опытных образцов при двух температурных режимах реакционного спекания 1320°С и 1220°С. При режиме I (1320°С) в структуре НУКМ формируются высокотемпературные модификации β-Si_3N_4 и β′-$Si_3(C_xN_y)_4$ фазы в виде нитевидных кристаллов по длине составляют от 1 до 15 мкм, а по диаметру от 20 до 500 нм (см. рис. 1), а при режиме II (1220°С) кристаллическая матрица НУКМ формируется из низкотемпературных фаз α-Si_3N_4 и α′-$Si_3(C_xN_y)_4$ с наличием включений в виде соединений SiC, Si_2N_2O и Al_2O_3 [4;5].

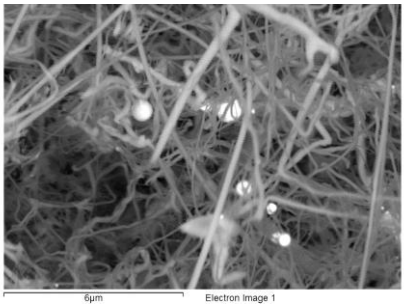


Рис.1. Нано- и ультранитевидные кристаллы в керамокомпозиционном материале, полученные из шламовых отходов кремния

В настоящем докладе будут представлены и обсуждены результаты по исследованию физико-химических свойств, влияние различных концентрированных кислот и щелочей и рассмотрены результаты по измерению низкотемпературной теплоемкости опытных образцов НУКМ. Наряду с этим, будут представлены рентгеноструктурные исследования опытных образцов НУКМ до и после влияние концентрированных кислот и щелочей.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные влияния концентрированных кислот и щелочей на реакционно-спеченные НУКМ.

Таблица 1. Химическая устойчивость керамокомпозиционного материала на основе β-Si_3N_4 и β'-$Si_3(C_xN_y)_4$ при T=298,15 К

Концентрированный реагент	Начальная масса m_1, грамм	Конечная масса m_2, грамм	Стойкость в течение t, час	$(m_2-m_1)/t$, грамм/час
HNO_3	1,585	1,715	1161	$1,39*10^{-4}$
H_2SO_4	1,640	1,755	1161	$1,44*10^{-4}$
H_3PO_4	1,365	1,335	1286	$1,05*10^{-4}$
KOH	1,430	1,565	750	$3,05*10^{-4}$
NaOH	1,830	1,975	625	$3,90*10^{-4}$

Литература

1. Касмамытов Н. К. // Утилизация отходов кремниевого производства: технология, керамика, структура, свойства и применение. // Бишкек, изд-во ОсОО «Белек», 2010. - 236 с.
2. Касмамытов Н.К., Макаров В.П., Курбанов К.Р. / Способ изготовления керамокомпозиционных изделий из отходов кремния. // - Кыргызпатент KG 1203 C1(C04B 35/58). – 2009. - 4 с.
3. Касмамытов, Н.К. Особенности структурообразования нано- и ультрадисперсных керамокомпозиционных материалов на основе шламовых отходов кремниевого производства /Н.К. Касмамытов // Российский научный журнал: «Перспективные материалы».- спец. Выпуск, июнь, 2011.- №12. – С. 92 - 97.
4. Касмамытов, Н.К. Реакционное спекание и свойства нано и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов / Н.К. Касмамытов // Российский научный журнал: «Перспективные материалы». – спец. выпуск, июнь, 2011.- № 12 - С. 118 -123.
5. Андриевский Р.А., Спивак И.И. / Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. //Челябинск: Металлургия. 1989.–367 с.

ИЗМЕНЕНИЕ МОДУЛЯ ЮНГА, КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА И МОДУЛЯ СДВИГА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ АУКСЕТИКОВ

Лисовенко Д.С., Гольдштейн Р.В., Городцов В.А.

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
119526, Москва, просп. Вернадского, 101 к. 1
lisovenk@ipmnet.ru

Ключевые слова: отрицательный коэффициент Пуассона, ауксетики, гексагональные кристаллы, гексагональные ауксетики

Упругие свойства анизотропных материалов зависят от ориентации испытываемых образцов. Такие упругие характеристики кристаллов при одноосном растяжении и сдвиге, как модуль Юнга $E(\mathbf{n})$, коэффициент Пуассона $\nu(\mathbf{n},\mathbf{m})$ и модуль сдвига $G(\mathbf{n},\mathbf{m})$ зависят от единичного вектора $\mathbf{n}$ и ортогонального ему единичного вектора $\mathbf{m}$, характеризующих направление деформирования кристалла:

$$\frac{1}{E(\mathbf{n})} = s_{ijkl} n_i n_j n_k n_l \qquad \frac{\nu(\mathbf{n},\mathbf{m})}{E(\mathbf{n})} = -s_{ijkl} n_i n_j m_k m_l \qquad \frac{1}{4G(\mathbf{n},\mathbf{m})} = s_{ijkl} n_i m_j n_k m_l$$

Упругость гексагональных кристаллов может характеризоваться пятью матричными коэффициентами податливости s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}. При описании ориентации растягиваемого кристаллического стержня в кристаллографической системе координат тремя углами Эйлера φ, θ, ψ выражения модулю Юнга E, коэффициента Пуассона ν и модуля сдвига G принимают следующий вид

$$\frac{1}{s_{11}E} = 1 + \left(\Pi_1 - \Pi_{01}\sin^2\theta\right)\cos^2\theta,$$

$$-\frac{\nu}{s_{13}E} = 1 + \left(\Pi_2 \sin^2\psi + \Pi_{02}\cos^2\theta\cos^2\psi\right)\sin^2\theta,$$

$$\frac{1}{s_{44}G} = 1 + \left(\Pi_3 \sin^2\psi + 4\Pi_{03}\cos^2\theta\cos^2\psi\right)\sin^2\theta,$$

$$\Pi_{01} \equiv \frac{\delta}{s_{11}}, \quad \Pi_{02} \equiv \frac{\delta}{s_{13}}, \quad \Pi_{03} \equiv \frac{\delta}{s_{44}}, \quad \Pi_1 \equiv \frac{s_{33} - s_{11}}{s_{11}}, \quad \Pi_2 \equiv \frac{s_{12} - s_{13}}{s_{13}},$$

$$\Pi_3 \equiv \frac{2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}}{s_{44}}, \quad \delta \equiv s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}$$

Все три обезразмеренных модуля упругости оказываются зависящими от соответствующих пар безразмерных комбинаций матричных коэффициен-

тов податливости и различного числа углов Эйлера. Модуль Юнга зависит лишь от одного угла Эйлера θ (не зависит от двух других углов), а коэффициент Пуассона и модуль сдвига оказываются зависящими от двух углов Эйлера θ, ψ и не зависят от третьего угла φ. Безразмерные комплексы Π_{0n}, Π_n и размерный параметр δ являются характеристиками степени анизотропии гексагональных кристаллов.

Среди гексагональных кристаллов лишь небольшое число оказывается ауксетиками (материалами с отрицательным коэффициентом Пуассона). Граница ауксетичности гексагональных ауксетиков, на которой коэффициент Пуассона обращается в нуль, описывается уравнением кривой вида

$$\left(\Pi_2 \sin^2\psi + \Pi_{02}\cos^2\theta\cos^2\psi\right)\sin^2\theta = -1$$

Пользуясь экспериментальными данными для коэффициентов податливости гексагональных кристаллов, собранными в справочном издании Landolt-Börstein [1], было выявлено шесть гексагональных ауксетиков: MoS_2, C_7H_{12}, Zn, BeCu (2.4at%Cu), TiB_2 и Be. Для этих гексагональных ауксетиков были определены минимальные и максимальные значения коэффициентов Пуассона, модуля Юнга и модуля сдвига. Дан анализ среднего коэффициента Пуассона. Типичный вид кривых ауксетичности $\nu(\theta,\psi)=0$ для некоторых ауксетиков изображен жирными линиями на Рис.1.

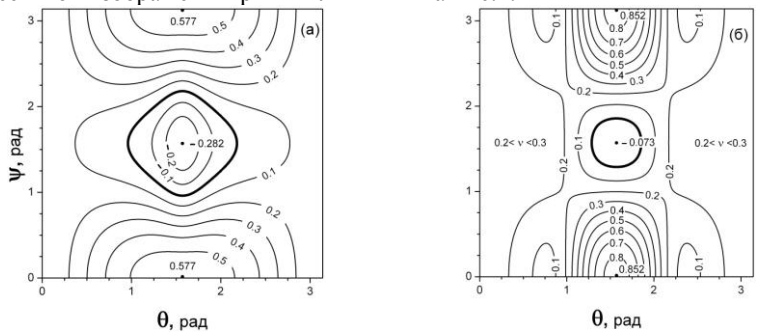


Рис. 1. На рисунке изображены жирно кривые ауксетичности, соответствующие обращению в нуль коэффициента Пуассона $\nu(\theta,\psi)=0$ для трех монокристаллов MoS_2 (а), Zn (б), а тонкими линиями проведены линии уровня этого коэффициента

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 25 и МК-565.2012.1 (Д.С.Л.).

Литература

1. Landolt-Börnstein – Group III: Crystal and Solid State Physics. Vol.29a. Second and Higher Order Constants. Berlin: Springer, 1992. 743p.

«НИТТИН» – НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДОГО НАНОСТРУКТУРНОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

Листопад Д.А., Шулаев В.М.

Опытное производство Национального Научного Центра «Харьковский физико-технический институт» (ОП ННЦ «ХФТИ»)
а/я 10363, Харьков, Украина,. 61108,
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

Ключевые слова: нитрид титана, вакуумно-дуговое покрытие

Вакуумно-дуговое (ВД) нанесение покрытий на инструмент происходит на вращающемся цилиндрическом держателе, в котором заготовки последовательно пересекают осаждаемый плазменный поток. Заготовки при этом находится под постоянным потенциалом смещения, а синтез покрытий является суперпозицией двух основных одновременно протекающих процессов: осаждение покрытия и распыления фронта осаждения. При таких условиях синтезируется покрытие кубического нитрида титана сильно нестехиометрического состава $TiNy\square_{1-y}$ (где у – содержание азота, 1-у – концентрация структурных вакансий – □). Природа этого явления обусловлена двумя факторами. Первый связан с низким парциальным давлением азота в процессе синтеза покрытий. Во всех случаях при давлениях азота ниже 10 атмосфер материал синтезируемого нитридного покрытия будет обеднен азотом. Второй фактор связан с дополнительным распылением более легких атомов азота из поверхностного слоя покрытия, фронт осаждения которого подвергается непрерывной интенсивной бомбардировке ионами титана. Таким образом, все покрытия нитрида титана, получаемые вакуумно-плазменными способами, являются сильно нестехиометрическими. Это обстоятельство игнорируется при получении покрытий нитрида титана. В покрытиях не контролируют содержание азота. Априори считается, что они являются мононитридами стехиометрического состава. Реально синтезируется фаза $TiN_y\square_{1-y}$, которая представляет собой ГЦК решетку заполненную атомами титана. Азот входит в октаэдрические пустоты. Дефицит атомов азота компенсируется вводом структурных вакансий. Поэтому, покрытия с хаотическим (статистическим) распределением структурных вакансий имеют твердость не выше твердости (H_μ) массивного (монолитного) нитрида титана (H≈20 ГПа). Можно получить сверхтвердые покрытия $TiNy\square_{1-y}$ создав определенные условия. Реализация технологии синтеза сверхтвердых покрытий стала возможной после того, как появилась возможность гибкого управления отрицательным потенциалом смещения, приложенного к подложке. Суть новшества состоит в оснащении стандартной ВД установки генератором высоковольтных однополярных импульсов отрицательного напряжения (Рис. 1). Такой генератор выдает очень высокую мгно-

венную мощность и обеспечивает короткие времена нарастания и спадания напряжения в пределах микросекунды. В такой установке синтезируются сверхтвердые $TiN_{y}\square_{1-y}$ покрытия с упорядоченным распределением структурных вакансий (Рис. 2).

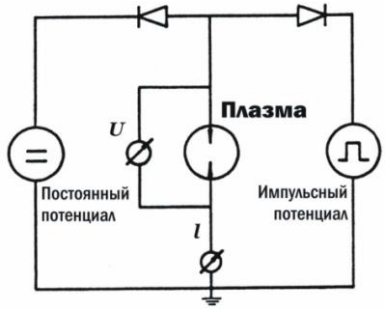


Рис. 1. Схема включения постоянного отрицательного потенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала

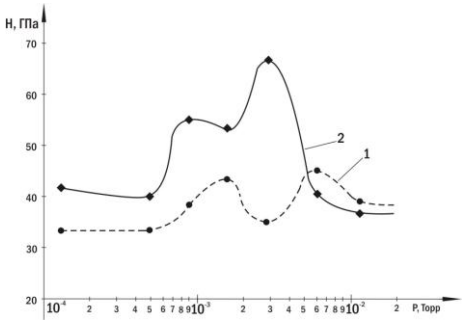


Рис. 2. Твердость $TiNy\square_{1-y}$ покрытий, полученных при различных давлениях азота: 1 – вакуумно-дуговое осаждение с постоянным потенциалом 230 В; 2 – вакуумно-дуговое осаждение при подаче на подложку высоковольтных импульсов

Под воздействием периодических тепловых импульсов на фронт осаждения покрытия в $TiNy\square_{1-y}$, имеющего «клиновидно-столбчатую» микроструктуру, протекает фазовый переход «беспорядок-порядок» в подрешетке азота с образованием бездислокационных нанокристаллов за счет перераспределения структурных вакансий. Формирование такого наноструктурного состояния обеспечивает достижение сверхвысокой твердости. На основе этого физического эффекта разработаны новая «НИТТИН» технология» синтеза сверхтвердых покрытий нитрида титана, а также оборудование для его синтеза – ВД установка «НИТТИН – 6.6».

ПОДАВЛЕНИЕ ЗАХВАТА МАКРОЧАСТИЦ ПРИ ПУЛЬСИРУЮЩЕМ СМЕЩЕНИИ ПОДЛОЖКИ В ПОКРЫТИЯХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

Листопад Д.А., Шулаев В.М.

Опытное производство Национального Научного Центра «Харьковский физико-технический институт» (ОП ННЦ «ХФТИ»)
а/я 10363, Харьков, Украина,. 61108,
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

Ключевые слова: макрочастицы, вакуумно-дуговые покрытия

Для повышения коррозионной стойкости рабочей поверхности деталей машиностроения и тяжело нагруженного режущего и деформирующего инструмента наносят покрытия. Основная технология нанесению покрытий остается вакуумно-дуговое осаждение. Наиболее универсальным и экономичным покрытием является нитрид титана – TiN. В промышленной практике необходима воспроизводимость функциональных параметров покрытий нитрида титана. Проблема невоспроизводимости в том числе связана с особенностями осаждения покрытий вакуумно-дуговым методом. Испарение титанового катода вакуумно-дуговым методом сопровождается эмиссией микро- и наночастиц попадающих в плазменный поток.

Синтез наноструктурных покрытий сильно нестехиометрического кубического нитрида титана осуществляют в вакуумно-дуговых установках типа «Булат», ННВ и др., в которых отсутствуют средства борьбы с эмиссией микро- и наночастиц попадающих в плазменный поток. Магнитное фильтрование малоэффективно из-за сильного уменьшения скоростей осаждения и снижения производительности оборудования. Для подавления захвата макрочастиц титанового катода растущим покрытием TiN используют импульсное смещение потенциала, прикладываемого к подложке, что позволяет пользоваться относительно простыми средствами. Этот способ перспективен для улучшения качества покрытия, за счет существенного уменьшения количества микрочастиц титана в объеме покрытия.

Для исследований были получены образцы сверхтвердых покрытий TiN (H_μ = 44 ГПа) толщиной 7 мкм с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки «Булат-6», оснащенной генератором высоковольтных импульсов отрицательного напряжения. Испаряемый материал катода – титан марки ВТ1-0. Постоянный ток дуги составлял 85 А. Давление азота в камере было постоянным - $5{,}32\times10^{-1}$ Па. Расстояние от испарителя до неподвижной подложки не более 250 мм. Температура подложки 330°С. Материал подложки 12Х18Н10Т. Очистка поверхности подложки проводилась путем бомбардировки ионами титана при приложенном постоянном потенциале смещения 1000 В в течение 5 минут. В процессе осаждения на подлож-

ку подавали отрицательные импульсы напряжения длительностью 10 мкс с частотой 2 кГц при постоянном потенциале смещения 230 В.

Изломы образцов исследовались в растровом электронном микроскопе Zeiss Ultra-55. Утоненные образцы изучались в просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G230ST TEM/STEM (FEI, Hillsboro, OR, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ.

Микрофрактограмма системы «TiN покрытие–подложка» полученного при смещении потенциала подложки, которая подвергнута разрушению изгибом, приведена на рис. 1.

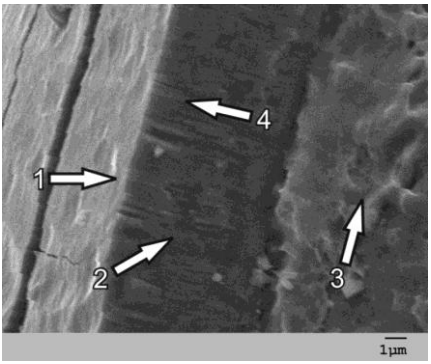


Рис. 1. Микрофрактограмма излома TiN покрытия, подвергнутого хрупкому разрушению. (Подложка – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Микрочастицы в покрытии не выявляются).
1 – поверхность покрытия; 2 – фрагмент межкристаллитного хрупкого излома покрытия; 3 – зона подложки из нержавеющей стали, где TiN покрытие отслоилось с образованием вязкого излома в материале подложки; 4 – направление роста покрытия.

Результат проверки предположения, связанного с подавлением захвата МЧ под воздействием пульсирующего смещения, прикладываемого к подложке полностью подтвердился при синтезе сверхтвердых покрытий TiN. Данный эффект открывает новые возможности не только в оптимизации существующих технологий вакуумно-дугового осаждения покрытий TiN, но и создание вакуумно-дуговых установок нового поколения.

О МЕТОДИКЕ КОНТРОЛЯ МИКРО- И НАНОВКЛЮЧЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПОКРЫТИЯХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

Листопад Д.А., Шулаев В.М.

Опытное производство Национального Научного Центра «Харьковский физико-технический институт» (ОП ННЦ «ХФТИ»)
а/я 10363, Харьков, Украина,. 61108,
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

Ключевые слова: нановключения, вакуумно-дуговые покрытия

Вакуумно-дуговой разряд в технологиях модифицирования поверхности активно используется в промышленности благодаря уникальным характеристикам наносимых покрытий. В этом разряде создаются потоки плазмы из частиц материала катода со степенью их ионизации, достигающей 100%. Количество ионов, кратность их заряда и энергии имеют тенденцию к увеличению с ростом температуры плавления материала катода. Высокая степень ионизации металлической плазмы дает возможность производить очистку подложки в высоком вакууме, распыляя ее поверхность ионами испаряемого материала, и тем самым, обеспечивать высокую адгезию осаждаемого покрытия к подложке даже при относительно низкой температуре осаждения. Напуская в вакуумную камеру различные газы или их смеси, путем проведения плазмохимических реакций можно синтезировать покрытия из их соединений с испаряемыми металлами (нитриды, карбиды, оксиды и т.п.). Ионная бомбардировка в процессе осаждения позволяет регулировать свойства покрытий, в частности, обеспечивая возможность получения наноструктурных покрытий.

Проблема изучения в покрытиях микро-и нановключений материала катода имеет давнюю историю. Образцы покрытий изучали методами оптической и растровой сканирующей микроскопии либо на поперечных шлифах, либо на поверхности осаждения. Но только с появлением высокоразрешающих растровых электронных микроскопов новейшего поколения типа Zeiss Ultra 55 открылись новые возможности в исследовании и контроле этого явления. Образцы для исследований готовились путем изгиба системы «медная подложка-покрытие нестехиометрического нитрида титана» только до растрескивания (разрушения) покрытия при сохранении целостности подложки. Для электронных фрактографических исследований использовался автоэмиссионный растровый микроскоп Zeiss Ultra-55.

Общая фрактограмма одного из образцов представлена на рис. 1. Хорошо видны характерные магистральные трещины хрупкого разрушения. Покрытие разрушается на отдельные фрагменты, которые удерживаются силами адгезии на пластически деформированной медной подложке. Затвердевшие

сфероподобные микро- и нановключения распределены как по поверхности фрагментов покрытия, так и в их объеме, выявляясь на характерных хрупких изломах. Локальный анализ химического состава включений показал, что они по составу полностью соответствуют материалу титанового катода.

Характерный хрупкий микроизлом приведен на рис. 2, тут обнаружена микрочастица, попавшая в покрытие на начальном этапе его синтеза и «замурованная» в объем покрытия. Морфология скола в изломе свидетельствует о том, что характер хрупкого разрушения на наноуровне – интеркристаллитный. Трещина проходит по межкристаллитным границам наноразмерных кристаллов нитрида титана. Обнаружение этого явления на сегодняшний день представляет собой интересный научный факт в физике разрушения наноструктурных покрытий.

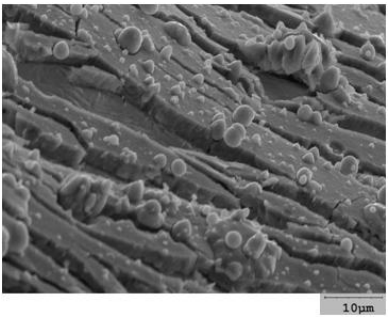


Рис. 1. Общая фрактограмма поверхности вакуумно-дугового конденсата TiN, осажденного на медную подложку и подвергнутого хрупкому разрушению

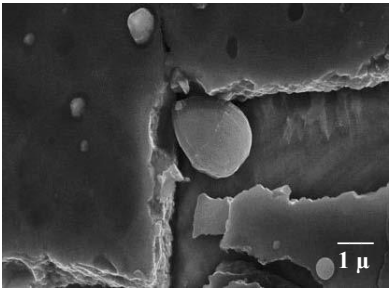


Рис. 2. Хрупкий микроизлом поликристаллического покрытия на основе нестехиометрического нитрида титана

Из анализа растровых электронно-микроскопических изображений следует, что в процессе плазмохимического синтеза к фронту осаждения покрытия «прилипают» и удерживаются на нем частицы, практически всего размерного спектра, которые эмитируются вакуумно-дуговым разрядом из титанового катода. Частицы, попавшие на растущую поверхность покрытия на начальной стадии синтеза покрытия, «замуровываются» практически полностью в его объем, приводя к формированию гетерогенной структуры покрытия Ti-TiN.

ДИАГНОСТИКА КРУПНОМАСШТАБНЫХ ОБРАЗЦОВ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лобанов С.В.[1], Cervett C.I[2], Bogani L.[3], Dressel M.[3], Жукова Е.С.[1,3], Муратов А.В.[4], Алещенко Ю.А.[5], Горшунов Б.П.[1,3]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, и Московский физико-технический институт (Государственный университет), Москва, Россия, ggle.org@gmail.com; zhukovaelena@inbox.ru; gorshunov@ran.gpi.ru

[2] 1. Physikalisches Institut, Universitat Stuttgart, and Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany, christian.cervetti@pi1.physik.uni-stuttgart.de, dressel@pi1.physik.uni-stuttgart.de

[3] 1. Physikalisches Institut, Universitat Stuttgart, Stuttgart, Germany, lapo.bogani@pi1.physik.uni-stuttgart.de

[4] Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия, avmuratov@mail.ru; yuriale@sci.lebedev.ru

Ключевые слова: графен, терагерцовые частоты

Необычайный интерес, проявляемый в настоящее время к графену, обусловлен перспективами его практического использования и уникальностью фундаментальных свойств. В данном сообщении мы представим результаты наших исследований электродинамических характеристик крупномасштабных образцов графена, выполненных с помощью методов терагерцовой (ТГц) монохроматической [1] и инфракрасной (ИК) Фурье спектроскопии. В отличие от большинства аналогичных исследований, выполняемых на высококачественных «монокристаллических» образцах с размерами порядка нескольких микрометров, наша цель состояла в получении *крупномасштабных* – с площадью порядка квадратного сантиметра – образцов и в характеризации их свойств в интервале частот ТГц и дальнего ИК диапазонов, поскольку: а) столь большие размеры диктуются требованиями ряда практических применений (например, изготовление экранов); б) рабочие частоты микроэлектронных приборов всё более приближаются к терагерцовым-субтерагерцовым; в) низкоэнергетическое (энергии кванта порядка и менее миллиэлектронвольта) зондирующее ТГц излучение позволяет исследовать особенности динамики релятивистских носителей заряда, «расположенных» вблизи точки Дирака.

Исследовались два типа образцов, полученных методом CVD (chemical vapor deposition) на медных вольгах [2] и редуцированием окиси графена, RGO (reducing graphene oxide) с применением $NaBH_4$ [3]. Слои наносились на кремниевые и сапфировые подложки, прозрачные для ТГц и далёкого ИК излучения. Измерения ТГц спектров кондактанса слоёв выполнялись в интервале частот 300 ГГц – 1000 ГГц при температурах 5 К – 300 К. Разработанные

нами конфигурации «front-gate” и “back-gate” (см. Рис.1) позволили выполнить измерения при электронном и дырочном легировании образцов приложением напряжения до 5 В. В качестве электродов использовались слои сплава NiCr, достаточно тонкие, чтобы быть прозрачными для ТГц излучения. Нами продемонстрирована высокая чувствительность измеряемых спектров коэффициента пропускания слоёв к наличию микрочастиц меди, остающихся после процесса переноса графена на прозрачные подложки.

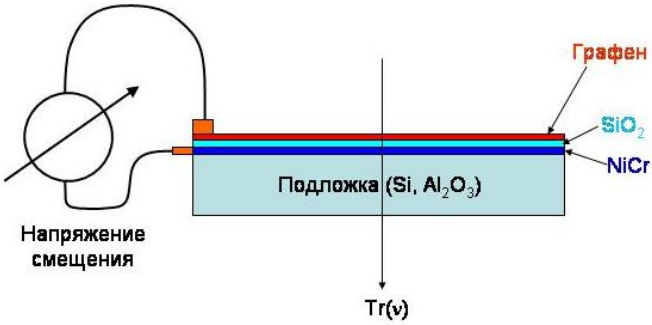


Рис. 1. Конфигурация Back-gate, использованная для подачи напряжения смещения на графен с целью электронного и дырочного легирования

Работа выполнена при поддержке Программы РАН «Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах» и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

Литература

1. B.Gorshunov et al. Int. J. of Infrared and Millimeter Waves, **26** 1217 (2005).
2. X. Li *et al.* Science **324**, 1312 (2009).
3. Shin, Hyeon-Jin *et al*, Adv. Funct. Mat., **19**, 1987 (2009).

РАЗРАБОТКА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ WC И ZrO_2 СВЯЗКИ Cu-Fe-Co-Ni ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ИЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Логинов П.А., Зайцев А.А., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Рупасов С.И.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский проект, 4
pavel.loginov.misis@list.ru

Ключевые слова: режущие инструменты, сверхтвердые материалы, композиционные материалы, дисперсно-упрочненные материалы, наночастицы

В ближайшие 30 лет завершится срок эксплуатации большинства энергоблоков АЭС в России. К этому времени сотни энергоблоков по всему миру пройдут реконструкцию или будут демонтированы. Основная часть демонтажных работ проходит с помощью режущих инструментов на основе сверхтвердых материалов – отрезных сегментных кругов (ОСК) и канатных пил. Эти виды инструментов обладают рядом преимуществ, позволяющим широко применять их в этой отрасли: незначительное пыление, отсутствие вибраций и сотрясений при работе, возможность удаленного управления машиной, относительная компактность и простота сборки и отсутствие ограничений по размеру обрабатываемого материала. Однако традиционные режущие инструменты на основе алмазов, предназначенные для резки бетона, не подходят для обработки стальных конструкций. В этом случае алмазы в режущих инструментах подвергаются высокому адгезионному и диффузионному износу из-за высокого сродства углерода с железом. В качестве альтернативы алмазам при резке стальных конструкций может рассматриваться кубический нитрид бора (КНБ). Замена алмазов на КНБ позволит повысить эффективность режущего инструмента за счет уменьшения износа сверхтвердого материала и увеличения срока службы ОСК и пил.

В работе разработана металлическая связка для инструментов на основе КНБ, обладающая высокими механическими свойствами и сопротивляемостью износу. В качестве основы выбрана металлическая связка Cu-Fe-Co-Ni, обладающая высокой теплопроводностью и комплексом механических свойств. Для повышения физико-механических и трибологических свойств связки проводилось дисперсное упрочнение материала наночастицами WC и ZrO_2.

Такой подход к усовершенствованию материала основы режущих инструментов позволит уменьшить износ связки, увеличить удельный ресурс

ОСК и канатных пил, достичь максимально эффективного использования сверхтвердых материалов.

Проведена оптимизация концентрации легирующей добавки Ni в сплаве Cu-Fe-Co с целью повышения коэффициента трения по стали, что благоприятно повлияет на возможность работы инструмента в режиме самозатачивания. Компактирование исходных материалов осуществлялось методом горячего прессования при давлении 350 кг/см^2, температуре 850 ºС и продолжительности приложения максимального давления 3 минуты. На основании результатов испытаний прочности, твердости и ударной вязкости в зависимости от содержания Ni в связке выбрана композиция, обладающая твердостью 95 HRB, прочностью на изгиб 1080 МПа при коэффициенте трения по стали 0,8.

Разработана методика введения наночастиц тугоплавких соединений в связку. Смешивание исходных порошков осуществляли в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) МПП-1. На основании снимков, сделанных методом СЭМ и карт распределения элементов можно сделать вывод, что смешивание в ПЦМ позволяет достичь равномерного распределения наночастиц, без образования агломератов крупнее 200 нм.

В качестве упрочняющих наночастиц в разработанную связку вводились 1,7 – 6,8 % WC и 0,64 – 2,56 % ZrO_2. Установлена оптимальная концентрация WC, при которой достигается увеличение твердости до 99 HRB и прочности до 1160 МПа. При введении в материал основы нанопорошка ZrO_2 удалось достичь твердости 100 HRB. Однако прочность таких композитов уменьшалась с большей скоростью при увеличении концентрации нанодобавки, по сравнению с образцами, упрочненными WC. При исследовании зависимостей ударной вязкости от содержания нанодобавок получены кривые с максимумом.

Таким образом, в работе найден оптимальный состав дисперсно-упрочненной связки для инструмента из сверхтвердых материалов и разработана методика введения в порошковую смесь наночастиц. В дальнейшем на основе разработанных составов будут изготовлены режущие инструменты на основе КНБ.

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОЛИБДЕНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Луговской А.В., Красильников О.М., Векилов Ю.Х.

НИТУ "МИСиС", кафедра ТФиКТ,
119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр. д. 4
andrey.lugovskoy@gmail.com

Ключевые слова: физика высоких давлений, деформационные фазовые переходы, нелинейная упругость

Данная работа выполнена в рамках исследования структурных превращений тугоплавких металлов при высоких давлениях. Экспериментальные исследования кристаллической структуры ряда металлов при высоких давлениях (давление сопоставимо с величиной объемного модуля материала) показали, что эти вещества испытывают ряд структурных превращений. Такие структурные превращения обусловлены потерей устойчивости кристаллической решетки к однородным деформациям (деформационные фазовые переходы). Условия устойчивости выражаются через эффективные упругие постоянные второго порядка. При нарушении какого-либо из них, вызванного изменением давления, произойдет переход в спонтанно деформированное состояние, устойчивость которого обеспечивается нелинейной упругостью материала (упругие постоянные третьего и более высокого порядка).

Компьютерные расчёты полной энергии ОЦК молибдена при различных давлениях выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT) с применением приближения первопринципного потенциала. На основе полученных результатов рассчитаны уравнение состояния, упругие константы второго и третьего порядков в диапазоне давлений от 0 до 1200 ГПа. Значения упругих постоянных при атмосферном давлении, начальный наклон кривых зависимостей упругих постоянных второго порядка от давления и уравнения состояния при низких давлениях хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и расчётными данными других авторов.

Результаты расчётов показали, что в интервале от 500 до 700 ГПа наблюдается смягчение сдвиговой упругой постоянной $C=(C_{11}-C_{12})/2$. Рассматривается нестабильность ОЦК структуры молибдена по отношению к однородным деформациям в указанном интервале и фазовый переход первого рода близкий ко второму при критическом давлении около 1000 ГПа. В рамках теории фазовых переходов Ландау проанализированы возможные структурные превращения. Проведён анализ особенностей применения существующих теоретико-модельных приближений для задач исследования структурных переходов под давлением в металлах.

Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом Российского Фонда фундаментальных исследований № 10-02-00156-а, под руководством профессора, д.ф.-м.н. Векилова Ю.Х. и с.н.с., д.ф.-м.н. Красильникова О.М.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ КОНСТРУИРОВАНИЮ И ПРОГНОЗИРОВАНИЮ МЕЗОМОРФИЗМА ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Лукьянов И.Ю., Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет»
Научно-исследовательский институт наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39
n_bumbina@mail.ru

Ключевые слова: мезоген, производные порфина, моделирование, прогноз мезоморфизма, молекулярные параметры

Создание новых функциональных наноматериалов с определенным набором физико-химических свойств является важной и актуальной задачей. Производные порфина являются одними из наиболее перспективных материалов для этих целей.

Лабораторные эксперименты требуют больших временных, энергетических и материальных затрат. Одним из способов решения данной проблемы является предварительное молекулярное конструирование различных соединений и прогнозирование у них мезоморфизма до стадии синтеза.

Целью настоящей работы является получение сравнительных данных по прогнозированию мезоморфизма ряда производных порфина: октакарбоксипиразинопорфиразина (**1**), октакарбоксипиридинопор-фиразина (**2**), октакарбоксифталоцианина (**3**) и 5-(4′-карбоксифенил)-10,15,20-трис(4′-гексадецилоксифенил)порфина (**4**) (рис. 1) различными методами, а также корреляции этих данных с результатами эксперимента.

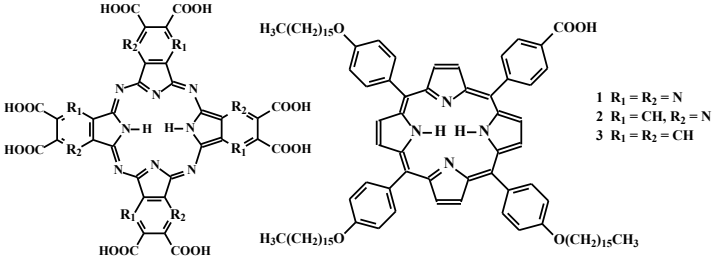


Рис. 1. Структурные формулы соединений **1 - 4**

На рис. 2 представлены модели молекул **1 – 4** в одной из устойчивых конформаций, для построения и оптимизации которых использован пакет программ *HyperChem* и метод молекулярной механики ($ММ^{+}$).

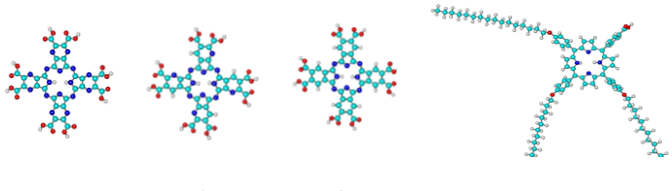


Рис. 2. Модели молекул соединений **1** – **4**

Из полученных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые необходимы для расчета молекулярных параметров (табл. 1).

Таблица 1. Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма для соединений 1 – 4

Соединение	$E_{оптим.}$, ккал/моль	***K***	K_c	K_p	K_s	M_m	M_r	***П***
1	114,75	5,86	1,03	1,99	1,00	1,43	1,43	-
2	117,15	6,11	1,03	2,01	0,67	1,42	0,95	-
3	119,85	6,34	1,03	2,02	0,50	1,41	0,70	-
4	154,38	8,50	1,50	0,40	0,30	0,73	0,22	+

Примечание: П-прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ; серым цветом отмечены МР, значения которых выходят за пределы классификационного ряда: K = 2 – 8,5; K_c= 1 – 2,6; K_p= 0,2 – 0,7; K_s = 0,25 – 1; M_m= 0,2 – 0,8 M_r= 0,15 – 0,8.

Известно, что если за пределы классификационного ряда выходит хотя бы один из параметров, то прогноз мезоморфизма следует считать отрицательным. Следовательно, только соединение **4** склонно к формированию мезоморфизма. Соединения **1 – 3** не способны проявлять ЖК-свойства. Аналогичные результаты для этих соединений были получены компьютерным моделированием с помощью метода молекулярной динамики. Также экспериментальным путем с помощью термополяризационной микроскопии было установлено, что соединение **4** проявляет мезоморфные свойства, тогда как соединения **1 - 3** таковые не проявляют.

Таким образом, двумя различными методами (с помощью моделирования, расчета и анализа *МР* и компьютерным моделированием методом молекулярной динамики) получены сравнительные данные по прогнозу мезоморфизма новой серии производных порфина (**1 – 4**). Полученные результаты по прогнозу мезоморфизма хорошо согласуются друг с другом и с экспериментальными данными термополяризационной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00881-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlCrCuNiFeCo, ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Лукьянова О.А., Шайсултанов Д.Г.

Лаборатория объемных наноструктурных материалов, Белгородский государственный университет 308015 ул. Победы, 85, г. Белгород, Россия
Sokos100@mail.ru, Shaysultanov@bsu.edu.ru

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, всесторонняя изотермическая ковка, отжиг, структура, микротвердость

В последнее время становится перспективным исследование так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), которые были разработаны в 2004 году тайваньскими учеными под руководством профессора Jien-Wei Yeh. Особенностью таких сплавов является то, что они состоят из пяти и более основных металлических компонентов, в примерно равных эквимолярных концентрациях с содержанием каждого элемента от 5 и до 35 ат.%. Высокоэнтропийные сплавы обладают высокими показателями прочности, коррозионной стойкости, износостойкости и термостабильности. Одним из широко исследуемым сплавов является высокоэнтропийный сплав системы AlCrCuFeNiCo. Однако, остается ряд важных вопросов для решения которых требуются дополнительные исследования. Одним из важных и интересных вопросов является термостабильность структуры после термомеханической обработки методом всесторонней изотермической ковки.

В качестве объекта исследования был выбран высокоэнтропийный сплав системы AlCrCuFeNiCo, полученный методом индукционной плавки с последующим рафинирующим электрошлаковым переплавом и разливкой металла в водоохлаждаемую медную изложницу. В результате был получен слиток диаметром 40 мм и высотой 90 мм. Из слитка была вырезана заготовка длиной 30 мм и диаметром 40 мм, которая подвергалась гомогенизационному отжигу при температуре 960°C в течение 50 часов, и последующей всесторонней изотермической ковке при температуре 950°C. Достигнутая общая степень деформации составила ~1000%. Для изучения эволюции структуры после термомеханической обработки, были проведены отжиги в интервале 600-1000°C, с выдержкой в течении 60 мин.

Структура литого состояния демонстрирует дендритное строение, так же в ней присутствует междендритная прослойка (Cu-rich). Оценка данных полученных методом ДТА литого состояния позволило выделить три эндотермических пика. Исходя из имеющихся в литературе данных по диаграмме состояния для данной системы сплавов, можно предположить, что первый пик (625°C) соответствуют температуре перехода дендритной фазы из упорядоченной в неупорядоченную, второй (1115°C) - плавление междендритной бо-

гатой медью фазы, а третий (1325°C) - температуре полного плавления твёрдых фаз. Однако, представленные на диаграмме фазы не в полной мере соответствуют существующим в действительности фазам. Для более точной оценки фазового состава, был проведен энергодисперсионный химический анализ. Было показано, что светлая междендритная прослойка преимущественно состоит из меди (60 ат.%). Дендриты (матрица) содержат повышенное количество Al и Ni, 29 at.% и 25 at.% соответственно. Внутри дендритов также наблюдаются отдельные островки богатые медью. Также можно выделить две фазы с преимущественным содержанием Cr-Fe-Co, но существенно отличающиеся концентрацией Cr. Кроме этого, методом просвечивающей электронной микроскопии были выявлены упорядоченные фазы и интерметаллиды. К сожалению, метод рентгеноструктурного анализа не позволяет выявить существующие в сплаве фазы, из-за сходства параметров решеток некоторых фаз.

Результаты микроструктурных исследований показали, что после горячей ковки при температуре 950°C формируется равноосная структура со средним размером зерен/частиц 1.5 мкм. Микроструктура и состав фаз высокоэнтропийного сплава после всесторонней изотермической ковки при температуре 950°C значительно отличаются от литого состояния. Результаты химического анализа показывают, что Cu-rich фаза содержит 70 at% Cu, а матрица обогащена Al и Ni, 33 at% и 27 at% соответственно. Методом просвечивающей электронной микроскопии удалось выявить упорядоченную и неупорядоченную ОЦК фазу обогащенную Al и Ni, Cu-rich фазу с ГЦК решеткой, а также фазу с повышенным содержанием Cr-Fe-Co с ГЦК решеткой. Проведенные отжиги после всесторонней изотермической ковки не приводят к значительным изменениям фазового состава. При отжиге вплоть до 800°C наблюдается увеличение объёмной доли обогащенной медью фазы (40%). Дальнейшее увеличение температуры отжига ведет к снижению объёмной доли Cu-rich фазы до 12%. Увеличение температуры отжига также приводит к некоторому снижению микротвердости и увеличению размера зерна. Однако такие изменения являются весьма незначительным, что подтверждает высокую термическую стабильность ВЭС.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ GaN/AlGaN НА ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ И САПФИРА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

Майборода И.О., Занавескин М.Л., Андреев А.А.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.
mrlbr@mail.ru (Майборода И.О.)

Ключевые слова: GaN, HEMT на кремнии, молекулярно-пучковая эпитаксия

В последние два десятилетия пристальное внимание направлено на исследования свойств III-нитридов и разработку электронных приборов на их основе [1]. В качестве подложек для роста III-нитридных гетероструктур активнее всего используются карбид кремния, сапфир и кремний. С экономической точки зрения выгодно использовать кремниевые подложки. Из-за низкого удельного сопротивления они не подходят для СВЧ приборов, но могут применяться для изготовления светодиодов видимого и ультрафиолетового диапазонов и высокомощных транзисторов с высокой подвижностью электронов (high electron mobility transistor – HEMT), работа которых основана на возможности создания двумерного проводящего канала на гетерогранице GaN/AlGaN, обусловленной эффектами спонтанной и пьезоэлектрической поляризации. Однако использование кремниевых пластин в качестве подложек для эпитаксии нитридов связано с рядом проблем. Для формирования двумерного проводящего канала на гетеропереходе GaN/AlGaN необходимы гладкая гетерограница и достаточно низкая плотность дефектов. Параметры кристаллических решеток кремния и нитридов галлия и алюминия существенно отличаются, что делает задачу получения слоев с низкой концентрацией дефектов довольно сложной. Кроме того, коэффициент температурного расширения у кремния меньше, чем у GaN и AlN, что приводит к возникновению напряжений в эпитаксиальных слоях и их растрескиванию.

В данной работе проверялась возможность создания на кремнии различных конструкций буферных слоев, описанных в работах [2], [3], [4]. В [3], [4] эпитаксия производилась на кремниевых подложках, в то время как структура из [2] применялась только для сапфира. Структуры были выращены в установке для молекулярно-пучковой эпитаксии STE3N* компании SemiTEq, в качестве источника азота использовался аммиак. Рост производился на монокристаллических подложках сапфира (0001) и кремния (111). Завершающие слои на всех представляли собой GaN, на котором был выращен спейсер слой AlN и барьерный слой AlGaN (27% Al) толщиной 1 нм и 25 нм соответственно. Для удаления нативного окисла кремниевые пластины подвергались кратковременному отжигу в вакууме при температуре 1150ºС, о чистоте поверхности свидетельствовала реконструкция решетки кремния 7X7, наблюдаемая

с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (RHEED). В качестве затравочного слоя на кремнии был нанесен Al с последующей нитридизацией в NH_3. На сапфировой подложке в качестве зародышевого слоя использован AlN. Образцы К1, К2 и К3 были выращены на кремнии, С1 — на сапфире. На образцах С1 и К1 использовались буферные слои AlGaN с градиентом по концентрации Al, в отличии от [2], где описано применение сверхрешеток AlN/GaN. На образце К2 в качестве переходной использована структура из четырех слоев AlGaN с содержанием алюминия 73%, 55%, 40%, 25% [3]. На образце К3 выращен стек AlN (250 нм) и GaN (250 нм) [4].

Образец С1 на сапфире показал высокую подвижность и слоевую концентрацию электронов в двумерном проводящем канале, слоевое сопротивление которого составило порядка 400 Ом на кв., что свидетельствует об удовлетворительном качестве полученной гетероструктуры. На образце К3, полученном по рецепту, описанному в [4], на котором толщина GaN под барьерным слоем составляла 1 мкм, были обнаружены трещины, хотя авторы утверждают, что данная буферная структура позволяет получать слои GaN толщиной до 3 мкм без трещин. При росте образца К2 дифрактограммы RHEED показали образование поликристаллической структуры, что ставит под сомнение возможность выращивания данного типа структур методом МПЭ (в работе [3] процесс эпитаксии проводился методом MOCVD). В итоге только структура на образце К1 позволила избежать растрескивания эпитаксиальных слоев после завершения ростового процесса, а значит она может быть использована для выращивания качественных эпитаксиальных слоев GaN на кремниевых подложках.

Литература

1. “High-Frequency Solid-State Electronic Devices”,Robert J. Trew, Fellow, IEEE (2010)
2. “Многослойные гетероструктуры AlN/AlGaN/GaN/AlGaN — основа новой компонентной базы твердотельной СВЧ%электроники”, Петров С. и др., Компоненты и технологии №2, 2008.
3. “Flat GaN Epitaxial Layers Grown on Si(111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Using Step-Graded AlGaN Intermediate Layers”, Kai Cheng и др., Journal of ELECTRONIC MATERIALS (2006)
4. A. Le Louarn идр., Journal of Crystal Growth 311 (2009) 3278–3284

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СВС СИСТЕМЕ Ti-Zr-C-МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗКА

Манакова О.С.[1], Левашов Е.А.[2], Курбаткина В.В.[3],

Национальный Исследовательский Технологический Университет "МИСиС", 119049, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4
[1]manakova@mail.ru, [2]levashov@shs.misis.ru, [3]vvkurb@mail.ru

Ключевые слова: дисперсно-упрочненный, СВС, стадийность, структура

Спектр современных керамических материалов специального назначения весьма широк и разнообразен как по составу, структуре, свойствам, так и по области применения. С особой интенсивностью ведутся работы по созданию керамических материалов, пригодных к эксплуатации в условиях одновременно высоких температур, механических нагрузок и коррозионных сред. Обладая твердостью около 20 ГПа, материалы системы Ti-Zr-C характеризуются повышенной хрупкостью, высокой пористостью, недостаточной жаростойкостью и низкой электроэрозионной способностью. Поэтому для повышения прочности и эрозионной способности, а также обеспечения функциональных свойств осаждаемых покрытий, в состав карбидной керамики вводится металлическая связка на основе Ni.

В данной работе композиционные керамические материалы на основе системы Ti-Zr-C со связкой получали по технологии силового СВС- компактирования.

Для исследования стадийности процессов фазо- и структурообразования в волне горения дисперсионно-твердеющих материалов в системе Ti-Zr-C со связкой были проведены эксперименты по закалке волны горения в медном клине методом остановленного фронта горения (ОФГ) с последующим исследованием состава и структуры характерных участков ОФГ (рис. 1).

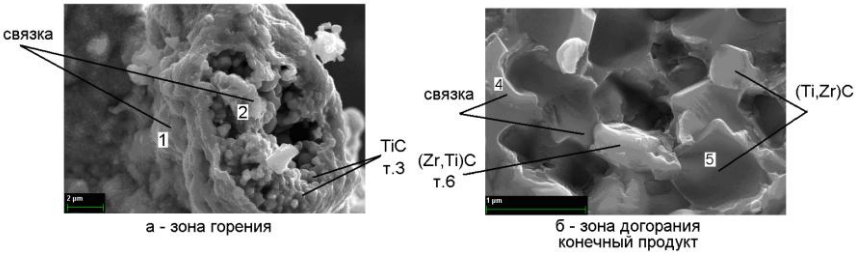


Рис. 1. Микроструктура ОФГ образца с содержанием связки 30%:
а – зона горения; б – конечный продукт

Комплекс проведенных металловедческих исследований показал, что продукты синтеза являются многофазными. При концентрации Zr менее 12 %

обнаружены две фазы: (Ti,Zr)C и интерметаллид. При Zr более 12 % наряду со связкой образуются две карбидные фазы (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C. Состав связки зависит от ее количества в образцах. При содержании связки 5 % ее состав описывается формулой (Ni,Co)(Ti,Zr)2, что соответствует твердому раствору на основе фазы Лавеса NiTi2, а при 20 – 30 % связки – соединению Ti(Ni,Co). После отжига во всех образцах количество карбидных фаз уменьшается, а интерметаллидных возрастает. В образцах с Zr более 22.5 % фазовый состав связки после термообработки меняется: помимо Ti(Ni,Co) выделяется фаза Лавеса $ZrCo_2$ (рисунок 2), размер которой менее 100 нм.

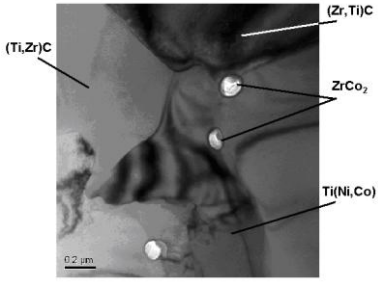


Рис. 2. ПЭМ- изображение пленки из сплава Ti-Zr-C с 20 % связки

Наличие связки способствует значительному снижению остаточной пористости компактных продуктов синтеза с 11% до 1.3% и повышению механических свойств и жаростойкости.

Дисперсионно-твердеющий керамический материал состава Ti-18%Zr-C с 20% Ni – связки рекомендован к испытаниям в качестве электродов для электроискрового нанесения жаро- и износостойких покрытий на титановые сплавы.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Мандзюк В.И., Нагирна Н.И.

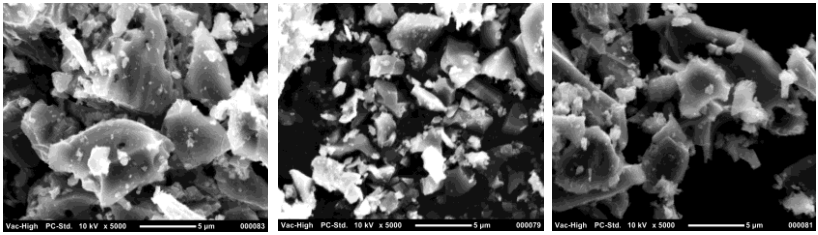
Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина
mandzyuk_vova@rambler.ru, n.nagirna@mail.ru

Ключевые слова: пористый углерод, сканирующая электронная микроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, микрозондовый анализ, электрохимический элемент

Пористый углерод (ПУ), благодаря своим уникальным свойствам (высокоразвитой удельной поверхности и пористой структуре, высокой электропроводимости), в последние десятилетия стал предметом интенсивных исследований как в области катализа и сорбции, так и электрохимии. В последнем случае он зарекомендовал себя как перспективный электродный материал для электрохимических конденсаторов (симметричных, гибридных, псевдоемкостных) и литиевых источников питания (первичных или вторичных). Основным методом получения ПУ является карбонизация исходного сырья при разных температурах с последующей газовой активацией. Выбор режимов карбонизации и активации будет предопределять структуру и морфологию ПУ, от которых, в свою очередь, будут зависеть энергоемкие показатели (удельные емкость и энергия) источников генерации и накопления электрической энергии.

В данной работе проведены исследования влияния температуры карбонизации растительного сырья на удельные параметры электрохимических элементов на основе ПУ, полученного из косточек абрикоса. Температура карбонизации изменялась каждые 50°С в интервале 600 ÷ 1100ºС. В процессе карбонизации происходит термическое разложение (пиролиз) сырья, которое сопровождается выделением летучих материалов и формированием пористой структуры материала. Увеличение температуры приводит к зарождению графитовых включений, которые при последующем нагреве увеличиваются и образовывают упорядоченные графитовые шары.

Как следует из данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1), полученный ПУ независимо от температуры карбонизации содержит неоднородные по размерам микрочастицы, пронизанные круглыми или овальными транспортными порами величиной 0,4 ÷ 3 мкм. При увеличении температуры карбонизации количество таких пор на единицу площади частицы уменьшается и при достижении достаточно высоких температур (> 1000°С) они стают неразличимыми. Предположительно, что с повышением температуры происходит изменение пористой структуры материала, вызванное поликонденсацией ароматических молекул и формированием углеродных шаров, что приводит к образованию менее пористых частиц. Последнее под-



а) б) в)

Рис. 1. СЭМ изображение частиц ПУ, полученного при температуре карбонизации 750°С (а), 900°С (б) и 1100°С

тверждается данными адсорбции / десорбции азота, согласно которым общий объем пор для ПУ, полученного при температуре 750°С, составляет 0,166 $см^3/г$, а при температуре 1100°С – 0,011 $см^3/г$. Кроме этого, на поверхности частиц ПУ независимо от температуры карбонизации, наблюдаются разного рода включения. Согласно данным микрозондового анализа, проведенного методом трансмиссионной электронной микроскопии, эти включения, в зависимости от выбора области, с которой получены результаты, содержат большое количество кислорода (50 ÷ 85 ат. %), кремния (2 ÷ 40 ат. %), калия (1 ÷ 45 ат. %), натрия (1 ÷ 38 ат. %), кальция (1 ÷ 10 ат. %), железа (1 ÷ 45 ат. %), магния (0,1 ÷ 22 ат. %) (во внимание не принимался углерод, количество которого в разных областях составляло более 80 ат. %). Наличие этих элементом в ПУ обусловлено его органическим происхождением.

На основе ПУ формировали электрохимические элементы, в которых анодом служил металлический литий, электролитом – одномолярный раствор $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне. Электрохимическое внедрение ионов лития осуществляли в гальваностатическом режиме при плотности тока 40 $мкА/см^2$. Как следует из полученных результатов, энергетические параметры электрохимических элементов на основе ПУ немонотонно зависят от температуры карбонизации, проявляя максимум при 750°С. Такое поведение обусловлено, главным образом, морфологией материала – удельной поверхностью, объемом пор и распределением пор по размерам, которые, в свою очередь, определяются режимами его получения (температурой, скоростью нагрева, давлением). В частности, значение удельной емкости при этой температуре составляет 1138 мА·ч/г, а удельной энергии – 690 Вт·ч/кг.

О ВЛИЯНИИ УДАРНЫХ ВОЛН НА МАТЕРИАЛ, ПОДВЕРЖЕННЫЙ РАДИАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Маркидонов А.В.

Филиал ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» в г. Новокузнецке, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 7
markidonov_artem@mail.ru

Ключевые слова: ударная волна, эффект дальнодействия, молекулярная динамика

В настоящее время наиболее распространенным методом модификации как полупроводниковых, так и металлических материалов является радиационное облучение, и в частности ионная имплантация. Наличие эффекта дальнодействия значительно расширяет границы применения технологических процессов имплантирования, так как в противном случае невозможно было бы добиться глубокого проникновения ионов.

Ограниченность практического использования эффекта дальнодействия заключается в отсутствии полного объяснения данного явления, и даже существуют работы, подвергающие его сомнению [1]. Наиболее широкие дискуссии разворачиваются по поводу причастности к сверхглубокому проникновению радиационного фронта ударных волн, зарождающихся в момент образования термического пика, возникающего из-за локального перегревания области в которой образуется каскад атомных смещений [2]. Сама по себе волна затухает достаточно быстро, и объяснить с ее помощью «эффект дальнодействия» на расстоянии в несколько сотен микрометров не представляется возможным. Но ряд исследователей считает, волна может возбуждать скопления точечных дефектов и генерировать вторичные упругие волны [3].

Более детальное изучение механизмов зарождения, распространения и трансформаций послекаскадных ударных волн в материалах позволит более глубоко понять процесс, имеющий огромное практическое значение. В связи с тем, что подобные процессы отличает высокая скорость протекания и малые размеры исследуемых областей, то наиболее актуальным в данном случае является использование методов компьютерного моделирования. В настоящей работе исследование проводилось по методу молекулярной динамики. Взаимодействие между атомами описывалось парным потенциалом Морзе.

При радиационном облучении в избытке образуются точечные дефекты, часть из которых аннигилирует, а другая часть образует агрегаты. При встрече волны с агрегатами межузельных атомов образуются краудионные комплексы. Последующие волны могут вызывать смещения краудионных комплексов вдоль плотноупакованных кристаллографических направлений. При этом если комплекс ориентирован под углом к направлению распространения волны, то она вызывает его переориентацию. Необходимо отметить,

что для осуществления данной трансформации волна должна иметь скорость равной как минимум скорости звука.

Большинство кристаллических веществ, использующихся в различных отраслях промышленности, являются поликристаллическими материалами. Границы зерен являются неотъемлемыми структурными составляющими поликристаллов и принимают непосредственное участие в формировании их физико-механических свойств. Поэтому необходимо пронаблюдать, как поведет себя краудионный комплекс в поликристалле, так как известно, что границы зерен являются естественными стоками точеченых дефектов.

Прохождение краудионного комплекса через зернограничную область приводит к потерям кинетической энергии. Диссипация энергии осуществляется благодаря генерации краудионами вторичных продольных волн, распространяющихся в кристалле, предположительно со скоростью звука. Подобные вторичные волны могут приводить в движение следующую группу краудионов, и процесс повторяется.

Таким образом, подводя итог проделанной работы можно сказать, что одним из механизмов сверхглубокого проникновения радиационного фронта в кристалле является формирование ударными волнами специфических скоплений межузельных атомов. Данные образования являются стабильными, и могут перемещаться на значительные расстояния. При встрече комплекса с наклонной границей зерна генерируется упругая волна, которая инициирует новую перестройку дефектов и т.д.

Литература

1. Бахарев О.Г., Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Соколов С.В. Исследование эффекта дальнодействия при высокодозной ионной имплантации в металлы // Металлофизика и новейшие технологии. 1999. т.21. №8. С.61 – 70
2. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. т.178. №9. С. 991 - 1001.
3. Тетельбаум Д.И., Баянкин В.Я. Эффект дальнодействия // Природа. 2005. №4. С. 9 - 17.

ДИСПЕРСИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА КАК ОСНОВА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВ

Маркова А.Н., Ткаченко М.Л., Лямин А.В., Жнякина Л.Е.

Самарский государственный медицинский университет,
443099, Россия, г. Самара, ул. Чапаевская, 89
yanot15@mail.ru; tka-mikhail@yandex.ru; avlyamin@rambler.ru
si5w1245@yandex.ru

Ключевые слова: эвтектика, нанокомпозитные структуры, антимикробная активность

Эвтектика как природное явление в фармацевтической технологии встречается скорее как фактор, негативно влияющим на качество производимой продукции, прежде всего за счёт образования так называемых переохлаждённых расплавов, что влечёт за собой изменение агрегатного состояния смешиваемых компонентов, изменение сыпучести твёрдых дисперсий и прочее. Возникновению таких проблем всячески стараются избегать, например заменой отдельных вспомогательных веществ на другие, изменением регламента технологического процесса, подбора других температурных режимов и прочее. Между тем, как известно эвтектика – особый сплав, компоненты которого ограниченно смешиваются в твёрдом и в жидком состояниях и самопроизвольно образуют при соответствующих температурах термодинамически равновесную лиофильную дисперсную систему, которая характеризуется значительным межфазным взаимодействием и, вследствие этого, седиментационной устойчивостью [1].

Являясь объектом супрамолекулярной химии, эвтектика характеризуется образованием эвтектических ансамблей, что обычно сопровождается возникновением различных дефектов, образованием нанокомпозитных структур, неаддитивностью свойств, морфологическими изменениями при росте кристаллов. Именно этим могут быть объяснены некоторые феноменологические результаты, полученные при исследовании эвтектических сплавов [2]

В данном сообщении приводятся результаты исследования антимикробной активности некоторых модельных бинарных эвтектических дисперсий, полученных нами с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии путём комбинирования как широко известных антимикробных веществ (АМВ) между собой, так и сочетанием АМВ с веществами, обычно не проявляющими антимикробной активности, выполняющих в последнем случае роль своеобразной вспомогательной матрицы. Подбор лекарственных веществ в модельные пари для получения эвтектик производился, ориентируясь главным образом на термоаналитические свойства исходных веществ.

Так модельный состав эвтектического типа феноксиметилпенициллина с ибупрофеном по признаку минимальной подавляющей концентрации (МПК), определённой нами при помощи стандартного метода двойных серийных разведений, превосходит чистый феноксиметилпенициллин по отношению к Streptomyces aureus почти в 30 раз, Streptomyces haemolitycus – в 60 раз, Stenotrophomonas maltophilia – в 8 раз. Эвтектическая смесь сульфацетамида с мочевиной оказалась более активной по сравнению с чистым сульфаниламидом по отношению к Streptomyces haemolitycus, Klebsiella pneumoniae, Stenotrophomonas maltophilia и Streptomyces haemolitycus примерно в 3 раза, Streptomyces aureus – в 10 раз, Bac. cereus – в 2 раза. Эвтектическая смесь кларитромицина с кофеином активнее чистого кларитромицина по отношению к Bac. Cereus, Stenotrophomonas maltophilia и Klebsiella pneumoniae в 2-3 раза. Эвтектики левомицетина с никотинамидом и мочевиной активнее чистого левомицетина в 3 раза по отношению к Streptomyces Aureus, а эвтектика левомицетина с никодином подавляет рост Streptomyces Aureus в 30 раз, и Stenotrophomonas maltophilia в 16 раз сильнее, чем чистый левомицетин.

Такие парадоксальные результаты, очевидно, связаны с природой самой эвтектики, как особого надмолекулярного образования, для которого характерны дисперсность наноразмерных величин и образование метастабильных мономорфов обычно более активных, чем другие, из числа возможных полиморфных форм.

Литература

1. В.М. Залкин. *Журн. физ. Химии.*– 1984.– Т. 58.– С. 1320.
2. В.С. Первов, И.Д. Михейкин, Е.В. Махонина, В.Д. Буцкий. *Успехи химии.*– 2003.– Т. 72 (9).– С. 852 – 863.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ Ce(III) И Ce(IV)

Марчевский А.В., Иванов В.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31
a.v.marchevsky@gmail.com

Ключевые слова: нанокристаллический диоксид церия, метод быстрого осаждения

Нанокристаллический диоксид церия является перспективным материалом, находящим широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности. CeO_2 входит в состав катализаторов (в т.ч. трёхмаршрутных), сенсоров, биомедицинских препаратов и т.д. Для CeO_2, как и для многих других наноматериалов, характерна зависимость его физико-химических и биологических свойств от способа получения, в том числе и от выбора прекурсора. В связи с этим в рамках данной работы была поставлена цель выяснить, как влияет химический состав прекурсора на физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, получаемого методом быстрого осаждения. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

синтез нанокристаллического CeO_2 методом быстрого осаждения из растворов, содержащих $Ce(NO_3)_3$ и $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ в различном мольном соотношении;

анализ физико-химических характеристик полученных образцов.

В ходе работы было получено пять образцов CeO_2 из растворов, содержащих $Ce(NO_3)_3$ и $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ в мольных соотношениях 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 и 0:1 при общей концентрации солей церия 0,02 М. Образцы были проанализированы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопии КР, EXAFS и XANES.

Показано, что при увеличении содержания Ce(IV) в исходном растворе наблюдается линейное увеличение параметра элементарной ячейки CeO_2 (5,426 – 5,438 Å) при одновременном уменьшении размеров ОКР (3,0 – 2,5 нм). Данные спектроскопии КР подтверждают выводы, сделанные на основе РФА (наблюдается смещение пика, соответствующего колебаниям фрагмента $Ce\text{-}O_8$, в область меньших энергий), кроме того, можно говорить об увеличении негомогенных напряжений решётки при увеличении исходного содержания Ce(IV). Из данных EXAFS установлено, что при увеличении содержания Ce(IV) в исходном растворе увеличивается длина связи Ce – O, что согласуется с данными РФА и спектроскопии КР. По данным низкотемпературной ад-

сорбции азота, удельная поверхность образцов колеблется в пределах от 160 до 200 $м^2/г$. XANES не выявил различий в эффективной валентности церия, содержащегося в образцах.

Дополнительные исследования позволили установить, что при повторном синтезе, а также с течением времени характеристики образцов не менялись.

Таким образом, в настоящей работе предложен простой и воспроизводимый способ регулирования параметра кристаллической ячейки и размера частиц нанокристаллического CeO_2. Показано, что варьирование состава прекурсоров позволяет получать образцы CeO_2 с различной длиной связи Ce – O.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 11-02-01103.

АЛМАЗНЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОАЛМАЗАМИ СВЯЗКОЙ, НА ПРИМЕРЕ ТРУБЧАТЫХ СВЕРЛ И ШЛИФОВАЛЬНЫХ ГОЛОВОК

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» лаборатория СТМ, г. Москва, Россия, Центр коллективного пользования НИТУ МИСиС anatmaslov@mail.ru

Ключевые слова: наноалмазы, алмазный инструмент, гальваника, гальванический инструмент, нанодисперсное упрочнение

Одним из наиболее перспективных вариантов получения алмазного инструмента является гальванический метод, позволяющий производить прецизионный инструмент с любой формой режущей поверхности. В отличие от метода порошковой металлургии, гальванический метод позволяет получать инструмент без нагрева, который не снижает прочность алмазных зерен и без применения дорогостоящей пресс - оснастки.

Одной из важнейших характеристик любого инструмента является его износостойкость, поскольку уменьшение износа приводит к увеличению срока службы инструмента. Причем, стойкость инструмента зависит как от прочности алмаза, так и от износостойкости металлической связки, удерживающей алмазы [1]. Однако гальванические связки на основе никеля не обладают высокими прочностными характеристиками и износостойкостью. Поэтому целью работы было упрочнение гальванических связок за счет модифицирования нанодисперсными алмазами, полученные взрывным методом.

На рис. 1 показаны фотографии сделанные на просвечивающем электронном микроскопе [2, 3]. По специально подготовленным фотографиям производился обсчет размеров частиц для определения фракционного состава.

Следующим этапом было измерение микротвердости полученных покрытий с наноалмазами. Благодаря использованию наноалмазов в качестве нанодисперсной фазы микротвердость покрытия увеличилась в 2 раза, с 2200 МПа до 4400 МПа.

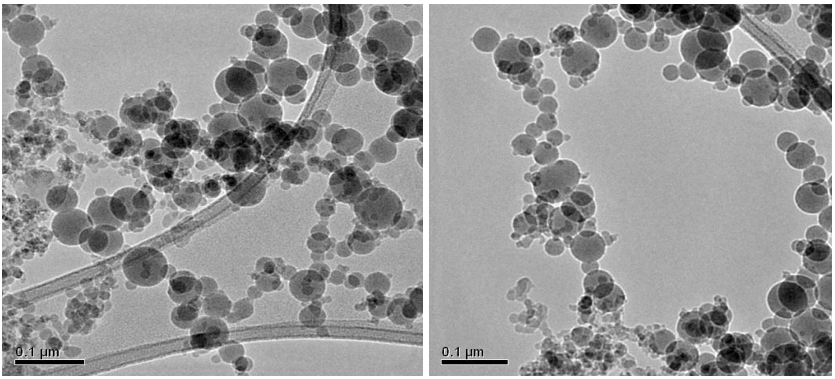


Рис. 1. Фотография нанопорошка алмаза

После измерений и подбора оптимальных параметров следующим этапом стало получение и испытание опытных образцов инструмента на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными порошками.

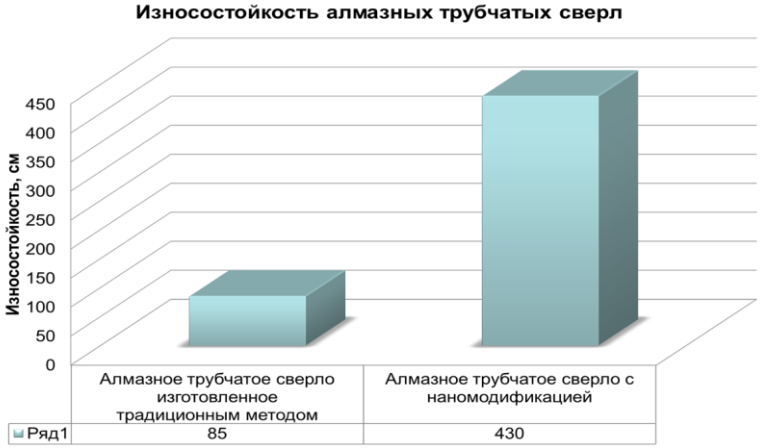


Рис. 3. Износостойкость алмазных трубчатых сверл

Ниже представлены фотографии инструментов на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными порошками.



Рис. 4. На рисунке представлены:
- алмазные трубчатые сверла
- алмазные трубчатые сверла с хвостовиком
- шлифовальные головки

Характеристикой, показывающей износостойкость алмазного сверла, является суммарная длина просверленных отверстий в стекле [4]. Сверло, изготовленное традиционным методом [5], проходит до 85-90 см, сверло, изготовленное с использованием наноалмазов, проходит до 430-440 см, то есть по сравнению со сверлом без использования наноалмазов износостойкость увеличилась в 5,2 раза.

Литература

1. Прудников Е. Л.. Инструмент с алмазно-гальваническим покрытием. М. : Машиностроение, 1985;
2. Хирш П., Николсон Н., Хови А. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968;
3. Синто Д. Аналитическая просвечивающая микроскопия высокого разрешения. М.: Техносфера, 2006;
4. ТУ 2-037-68-85. Сверла перфорированные алмазные;
5. ГОСТ 9206-80. Порошки алмазные.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Милович Ф.О.[1], Борик М.А.[2], Бублик В.Т.[1], Кулебякин А.В.[2], Ломонова Е.Е.[2], Мызина В.А.[2], Табачкова Н.Ю.[1], Осико В.В.[2]

1. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский проспект 4
Filippmilovich@mail.ru
2. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 38

Ключевые слова: диоксид циркония, наноструктурированные материалы, материалы высокой прочности и износостойкости

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ), за счет своей уникальной структуры, обладают высокими триботехническими характеристиками, благодаря которым их можно рассматривать, как перспективные материалы для ряда областей науки и техники. Их свойства позволяют использовать материал там, где требуется прочность при трении и скольжении в совокупности с высокими температурами, агрессивными средами и экстремальными нагрузками. Сочетание таких свойств как, вязкость разрушения, твердость, износостойкость, малые коэффициенты трения, химическая и биологическая инертность, делает кристаллы ЧСЦ перспективным материалом для изготовления сверхострого износостойкого медицинского инструмента. Высокая прочность кристаллов ЧСЦ позволяет изготавливать инструменты с толщиной режущей кромки до 100 нм для кардио- и нейрохирургии, сосудистой хирургии, офтальмологии и т.д.

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция фазового состава и двойниковой структуры кристаллов ЧСЦ, в зависимости от концентрации, вида стабилизирующей примеси, а также условий термообработки. Проведены измерения твердости и трещиностойкости методом микроиндентирования. Исследовано влияние ориентации индентора на величину микротвердости и трещиностойкости для разных составов стабилизирующей примеси.

В работе показано, что высокие механические характеристики кристаллов ЧСЦ связаны с особенностями их фазового состава и структуры, а именно со степенью тетрагональности фазы и присутствием доменов размерами от десятков до сотен нанометров. При охлаждении монокристалла, в процессе фазового перехода кубической структуры в тетрагональную, формируется доменная двойниковая структура. Плоскостью двойникования доменов является плоскость {110}. Первичные двойниковые пластины в свою очередь

также двойникуются, образуя, таким образом, паркетную структуру из доменов-двойников.

Во всех исследуемых кристаллах, независимо от содержания стабилизирующей примеси, присутствовали две фазы тетрагональной модификации диоксида циркония с разной степенью тетрагональности. Обе фазы имели слегка искаженную структуру флюорита и отличались соотношением параметров ячейки. Для одной тетрагональной фазы t соотношение c/a составляло 1,014-1,015, а для другой тетрагональной фазы t´ ссоотношение c/a мало отличалось от 1 и составляло 1,004-1,005. Обогащенная иттрием фаза t´ является «нетрансформируемой» в отличие от фазы t, с меньшим содержанием иттрия, которая при воздействии механических напряжений подвергается мартенситному переходу в моноклинную форму.

Измерение механических свойств показало, что микротвердость практически не зависит от ориентации индентора и состава, а значение трещиностойкости падает с ростом концентрации стабилизирующей примеси.

На основании рассмотрения диаграммы фазового равновесия бинарной системы оксид циркония – оксид иттрия проведен анализ полученных результатов по структурным превращениям в кристаллах ЧСЦ при отжиге. Отжиг кристаллов ЧСЦ в двухфазной области (T+F) показал, что увеличение концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества слаботетрагональной фазы и уменьшению количества «трансформируемой» фазы. Сопоставление данных о структуре, фазовом составе и механических свойствах позволило предположить, что основным фактором, влияющим на снижение трещиностойкости с увеличением концентрации стабилизирующей примеси, является изменение фазового состава кристаллов ЧСЦ.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Cr-Al-C МЕТОДОМ АВТОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

Милосердов П.А. Горшков В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, 142432, Черноголовка, Московская обл.
yu_group@ism.ac.ru

Ключевые слова:автоволновой синтез, СВС-металлургия, МАХ-фаза,Cr_2AlC

Композиционный материал на основе Cr-Al-C (MAX-фаза Cr_2AlC) привлекает значительное внимание из-за необычной комбинации свойств, которые делают его перспективным для применения при высоких температурах. Подобно металлам, он обладает отличной электро- и теплопроводностью, легко обрабатывается, пластичен, относительно мягкий и не чувствителен к термоударам при высоких температурах. Подобно керамике, он стоек к окислению, тугоплавок и имеет высокую прочность на разрыв и термостабильность.

Даже учитывая то, что Cr_2AlC имеет такие отличные свойства, он не привлекал много внимания до недавнего времени, потому что сложно синтезировать массивные однофазные образцы Cr_2AlC высокой чистоты. Образцы получают, как правило, в лабораторных условиях путём спекания порошков Cr, Al и C с небольшим добавлением Cr_3C_7 кварцевых трубках при высоких температурах. Также использовались методы горячего прессования из элементных порошков с добавлением Cr_3C_2.

В настоящей работе представлены результаты синтеза литого Cr_2AlC методом автоволнового синтеза. Смесь, состоящую из порошков оксида хрома III, оксида хрома VI, алюминия и углерода, засыпали в графитовую форму диаметром 40 мм высотой 100 мм, помещали в реактор объемом 3л («БПД») и инициировали горение молибденовой спиралью при начальном давлении азота или аргона 5МПа.

Было проведено 4 серии экспериментов. В первой серии соотношение исходных реагентов рассчитывали из стехиометрической схемы на получение Cr_2AlC. Во второй, третьей и четвёртой сериях в смеси вводили избыток углерода 10, 20 и 30% относительно стехиометрического значения. Это было обусловлено необходимостью минимизировать присутствие фазы CrAl в конечном продукте.

При синтезе стехиометрических составов в атмосфере азота в целевом продукте кроме основной фазы Cr_2AlC обнаружены фазы CrAlCN и CrAl.

При синтезе составов с избытком углерода в атмосфере аргона удалось полностью избавиться то фазы CrAlCN и значительно уменьшить содержание CrAl.

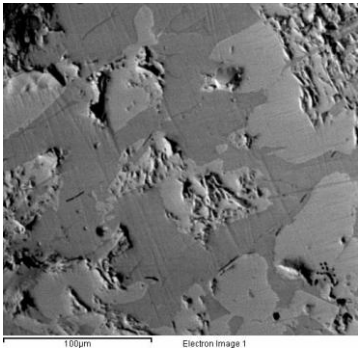


Рис. 1. Локальный микроструктурный анализ образца полученного на большей массе с избытком углерода при атмосфере азота. Темно-серая область соответствует фазе Cr_2AlC, светло-серая – Cr_3C_2

В результате серий экспериментов был оптимизирован состав шихты и проведены эксперименты на больших массах (рис.1). Из данных рентгенографического и локального микроструктурного анализов следует, что образцы, полученные в оптимальных условиях, состоят в основном (85%) из фазы Cr_2AlC с небольшим (15%) содержанием Cr_3C_2.

ЛАЗЕРОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ИЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ОПТИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Минаев Н.В., Илюхин С.С., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ РАН), 142190, Россия, Московская обл., г. Троицк, ул. Пионерская, д. 2, ОПЛТ ИПЛИТ РАН
seregaslavyansk@gmail.com

Ключевые слова: нанопористое стекло Vycor, сшитый олигоуретанметакрилат, тетрахлороаурат(III) водорода $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$, $AgNO_3$, наночастицы золота и серебра, структуры из наночастиц

В прозрачных оптических материалах (стекло Vycor и полимер типа сшитый олигоуретанметакрилат – ОУМ), насыщенными неорганическими прекурсорами золота и серебра - $AgNO_3$ и H[AuCl4], под действием низкоинтенсивного непрерывного лазерного излучения (473 нм, 5-50мВт) был обнаружен и изучен эффект образования нитевидных (филаментных) структур из наночастиц этих металлов, которые возникают вдоль направления излучения. Установлено, что филаменты из НЧ золота длиной до 5 мм и толщиной до 5-90 мкм возникают как в процессе излучения, так и продолжают расти после его окончания в результате пострадиационных диффузионных процессов для атомов металлов.

Наблюдаемый эффект низкоинтенсивного лазерного формирования филаментов является результатом увеличения поглощения при образовании наночастиц, обладающих плазмонным резонансом в области видимого спектра. При этом меняется показатель преломления среды вдоль направления излучения и создается волноводный канал, собирающий излучение.

Предложена гипотеза о том, что образование филаментов из наночастиц золота связано с эффектами самоорганизации. Считается, что первоначально в области лазерного излучения в матрице происходит разложение прекурсора золота и образование наночастиц. При этом, в приповерхностном слое данного материала, в который попадает лазерный луч, могут формироваться частицы с различной формой (например, сферы, пирамиды, бипризмы, наностержни и т.д.), либо возникать нанолинзы из частиц, что еще больше увеличивает плотность лазерного излучения и возможности для дальнейшей его фокусировки. Формирование крупных частиц неправильной формы в таком слое у облученных полимерных образцов ОУМ подтверждается данными электронной микроскопии.

Образованию филаментов способствует, по нашему мнению, появление нанолинз из частиц металла, которые отвечают также за развитие их гранулированной структуры в случае стекла Vycor.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-12087 офи-м.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ MoO_3 - НАНОСТРУКТУР ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Михайлов И.Ю., Конюхов Ю.В., Костицын М.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 117049, Москва, Ленинский пр-т, д.4
ivan.mikhailov@misis.ru, martensit@mail.ru, slimak@mail.ru

Ключевые слова: MoO_3, отработанные катализаторы, двумерные наноматериалы

На данный момент одним из наиболее активно развивающихся направлений науки и техники является разработка новых материалов для применения в различных отраслях промышленности и инновационных производствах. Особенно актуально применение наноразмерных материалов – при условии сохранения высокого уровня качества, а также снижения себестоимости используемых нанопорошков. Например, весьма перспективным направлением является использование интенсивного фотохромного эффекта, наблюдаемого у двумерных наноструктур из триоксида молибдена, в технологии так называемых «умных окон» [1]. Однако получаемые существующими методами, в частности, магнетронным напылением, наноструктурные пленки MoO_3 обладают высокой себестоимостью из-за энергетических затрат. Поэтому разработка метода получения двумерных MoO_3-наноструктур с низкой себестоимостью продукта представляет научный и практический интерес.

Отходы промышленности являются серьезной экологической проблемой ввиду содержания в них вредных для человека и природы веществ. С другой стороны, содержание полезных элементов в подобных отходах может достигать, а в некоторых случаях и превышать среднее содержание в руде, поэтому они являются потенциально выгодным сырьем. Вместе с тем, многие из существующих методов переработки промышленных отходов нерентабельны, поскольку содержащиеся в них полезные элементы находятся в составе различных фаз и комплексных соединений, что значительно усложняет переработку и увеличивает себестоимость продукта. Поэтому извлечение ценных и редких металлов из отходов промышленности – сложная, наукоёмкая задача.

В связи с вышенаписанным, целью данной работы являлась разработка методов получения двумерных MoO_3-наноструктур – нанопластин – из отходов промышленности.

В качестве исходных материалов для получения порошков MoO_3 использовали отработанные Al-Co-Mo катализаторы гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70.

Разработанный ранее метод извлечения молибдена из отработанных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов [2] включает в себя стадии ра-

финирования, извлечения в раствор, химического осаждения. Из осажденного метастабильного молибдата аммония триоксид молибдена получали прокаливанием на воздухе, для которого на основании проведенного термогравиметрического анализа, а также ряда экспериментов в качестве оптимальной выбрана температура 500 °С. Для разделения MoO_3 на отдельные нанопластины была применена высокоэнергетическая обработка ультразвуком в этиловом спирте при различных температурах среды, времени обработки и количестве вводимой энергии.

Установлено влияние температуры прокаливания на дисперсность и морфологию получаемых порошков. Определены оптимальные параметры проведения ультразвуковой обработки для получения наименее агрегированного продукта с наиболее высоким значением величины удельной поверхности. Показано, что зависимость величины удельной поверхности порошка MoO_3 от времени ультразвуковой обработки носит экстремальный характер.

В результате получен порошок MoO_3, состоящий из отдельных частиц с пластинчатой морфологией, толщиной пластин около 40 нм, с содержанием примесей ниже предела обнаружения рентгенофлюоресцентного, а также рентгенофазового анализа.

Литература

1. I. Navas, R. Vinodkumar, A. P. Detty. ICOP 2009, CSIO, Chandigarh, India, 2009
2. Ivan Mikhailov, Y. Konuhov, D. Ryzhonkov, M. Kostitsyn. TYR Conf. – Mater. Sci. and Eng., SASA, Belgrade, Serbia, 2011

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА

Михайлова А.Б., Сиротинкин В.П., Шамрай В.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Sasham1@mail.ru

Ключевые слова: рентгенография, нанопорошки

Рентгенографические методы широко применяются для определения таких важных характеристик функциональных материалов, в том числе нанопорошков, как величина областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформации. Появление в последние годы высокоскоростных детекторов значительно сокращает время, необходимое для сбора экспериментальных данных. Однако при установке высокоскоростных детекторов вносятся изменения в рентгенооптическую схему, что может сказываться на результатах анализа. Целью данного исследования было установить влияние типа детектора и величины щели ограничивающей расходимость падающего пучка на значения ОКР и микродеформаций при расчете по одному рентгеновскому дифракционному пику.

Объектами исследования служили порошки вольфрама, полученные методом плазмохимического синтеза (W1 и W2) и методом восстановления из вольфрамовой кислоты (W3 и W4). Регистрация рентгенодифракционных спектров проведена на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» фирмы “Rigaku” в CuKα излучении с высокоскоростным детектором «D/teX» и сцинтилляционным детектором. В первом случае щель, ограничивающая расходимость падающего пучка по вертикали, соответственно для 1, 2 и3 типа съемки, имела размер 2/3°, 1/2° или 1/4°. Скорость движения детектора 4, 2 или 1°/мин. При съемке по схеме Брэгга – Брентано был установлен сцинтилляционный детектор, изогнутый графитовый монохроматор на стороне дифрагированного пучка и регистрация дифракционного спектра проведена в пошаговом режиме (шаг 0,01°, выдержка 20 с).

Для расчета размеров ОКР и микродеформаций был использован программный пакет “WinFit” в котором алгоритм расчета основан на анализе профиля каждого отдельного пика, аппроксимируемом функцией Пирсона.

Поскольку зарегистрированные дифракционные пики вольфрама ((110), (200), (211), (220), (311), (222) и (321)) имели разную интенсивность, ассиметрию и фон, качество аппроксимации профилей пиков изменялось. Первый (110) и седьмой (321) пики характеризовались сильной ассиметрией, что особенно влияло на описание нижней части пиков, т.е. на лоренцевскую составляющую функции Пирсона. Шестой пик (222) имел низкую интенсивность, что затрудняло качественную аппроксимацию профиля этого пика.

Исходя из оценок качества аппроксимации пики (222) и (321) были исключены из рассмотрения и зависимости величины ОКР от угла 2θ были построены для 5 пиков каждого образца. Из этих зависимостей следовало, что с увеличением угла отражения, значения ОКР либо изменяются несущественно, либо монотонно снижаются.

Усредненные по 5 пикам значения ОКР для каждого типа съемки представлены в таблице.

Тип съемки	Размер ОКР, нм			
	W1	W2	W3	W4
1 (2/3° ,4)	56	48	36	48
2 (1/2° ,2)	56	47	36	49
3 (1/4° ,1)	57	48	35	50
4 (шаг 0,01°, выдержка 20 с)	67	60	39	55
Метод БЭТ	63	57	65	275

Из таблицы видно, что для нанопорошков вольфрама, полученных методом плазмохимического синтеза, средние значения ОКР близки к значениям средних размеров частиц, вычисленных по методу газовой адсорбции (БЭТ). Для нанопорошков вольфрама, полученных методом восстановительного синтеза, они в одном случае (W3) мало отличались от рассчитанных по методу БЭТ, а в другом (W4) были значительно меньше. Такое расхождение связано, по-видимому, с большим размером исследуемых частиц (W4) и вследствие этого малым уширением дифракционных линий по сравнению со стандартным образцом.

Выводы:

1. При использовании высокоскоростного детектора изменение размера щели, ограничивающей расходимость падающего пучка по вертикали, не оказывает заметного влияния на результаты расчета и качество аппроксимации дифракционных профилей. Установка сцинтилляционного детектора приводит к значительному возрастанию времени регистрации данных и снижению качества аппроксимации дифракционных пиков.

2. Выполненное исследование указывает на перспективность использования высокоскоростного полупроводникового счетчика при расчетах по методу одной линии и для экспрессного определения параметров субструктуры.

ОЦЕНКА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОБРАЗЦА МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Михайловский К.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, Россия, г. Москва, 2-ая Бауманская ул., д. 5
konst_mi@mail.ru

Ключевые слова: модифицированный углепластик, теплопроводность, математическое моделирование

В настоящее время активно ведутся работы в области проектирования и создания нового поколения бортовых систем для спутников и орбитальных комплексов, имеющих улучшенные тактико-технические характеристики, наподобие спутниковых систем ГЛОНАСС-К, аппаратов серии «Луч».

В качестве основного материала для производства элементов узлов несущих конструкций, панелей приборных отсеков используется углепластик. Его основными преимуществами являются малая плотность, высокие прочностные и жесткостные свойства, низкий коэффициент линейного термического расширения, но углепластик обладает низкой теплопроводностью. Низкая теплопроводность углепластика приводит к появлению перегрева бортовой аппаратуры и к значительным температурным градиентам, особенно на границе раздела «волокно» – «матрица».

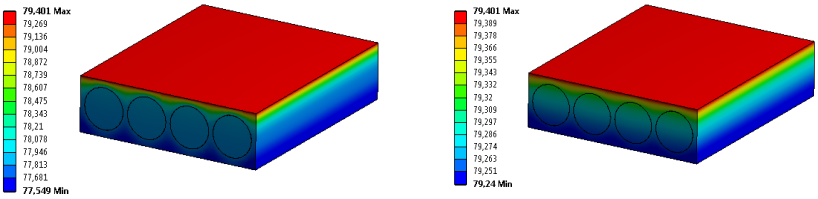
Углеродный каркас вносит основной вклад в физико-механические и теплофизические характеристики углепластика. Полимерная матрица в углепластике обладает низкими прочностными, жесткостными характеристиками, низкой теплопроводностью и выполняет преимущественно функции перераспределения напряжений между волокнами каркаса. При модифицировании ее дисперсными частицами можно повысить ее теплопроводность.

Задачей данной работы является определение изменения теплопроводности углепластика (ткань УТ-900 и связующе ЭНФБ) при модифицировании его частицами графита (в массовой доле 3–4%) на основе численного моделирования и экспериментальных данных.

Были испытаны образцы углепластика и модифицированного углепластика при одностороннем нагреве от температуры 20°С до 110°С на установке радиационного нагрева с галогенными лампами накаливания. Образцы имели форму пластины с размерами: длина 100,0 мм, ширина 30 мм и толщина 3 мм. Образец, во время эксперимента, размещался под нагревательным блоком в горизонтальной плоскости на расстоянии 30 мм от оси ламп. Тыльная поверхность образца была расположена на теплоизоляции. Для измерения температуры применялись термопары типа ХА с диаметром термоэлектродов 0,2 мм. Во время эксперимента снимались термограммы с разных областей на образце.

Чтобы получить зависимость теплопроводности углепластика от температуры с использованием термограмм необходимо или решить обратную задачу, или воспользоваться методом параметрического поиска.

Использовался второй способ, который представляет собой набор задач поиска наиболее вероятного значения теплопроводности путем решения прямых задач. Строится конечно-элементная модель пластины и задаются граничные условия 1-го рода, то есть распределение температуры, варьируя теплопроводностью определяется наиболее вероятное ее значение с учетом заданного изменения температуры во времени. Помимо решения макро задачи по поиску коэффициента теплопроводности образца решается микро задача по анализу распределения тепла в толщине материала на уровне «волокно» – «матрица» (см. рис. 1).



а б

Рис. 1. Распределение температуры в образце углепластика на микро уровне, °С: а – без модифицированной матрицы; б – с модифицированной матрицей

На основе расчетов на микро уровне установлено, что внедрение частиц графита позволяет уменьшить температурный градиент по толщине образца углепластика и как следствие снизить температурные напряжения на границе раздела «волокно» – «матрица».

Результаты расчета коэффициента теплопроводности углепластика в плоскости армирования составляют от 1,6 до 1,8 Вт/(м·К) без модифицирования матрицы и от 2,8 до 3,0 Вт/(м·К) при ее модифицировании.

Заключение. Разработан алгоритм расчета коэффициента теплопроводности углепластика в плоскости армирования.

Предложен математический подход с численной параметрической реализацией для оценки влияния коэффициента теплопроводности матрицы, в случае ее модифицирования частицами, на теплопроводность углепластика.

ТЭМ-ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ $LiCoO_2$, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Моденов Д.В.[1], Докутович В.Н.[1], Хохлов В.А.[1], Антонов Б.Д.[1], Бекетов И.В.[2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
[2]Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
Modenov@ihte.uran.ru, V.Dokutovich@ihte.uran.ru, V.Khokhlov@ihte.uran.ru, B.Antonov@ihte.uran.ru, Beketov@iep.uran.ru

Ключевые слова: синтез, кобальтат лития, хлоридные расплавы, трансмиссионная электронная микроскопия

Одним из перспективных методов получения кобальтата лития, важнейшего катодного материала литий-ионных аккумуляторов, является синтез в солевых расплавах, позволяющий получать это соединение при более низких температурах и за более короткое время по сравнению с твердофазным способом. В качестве прекурсоров здесь обычно используют Co_3O_4, CoO, а также $LiOH$ и различные оксосоли (как правило, $Co(NO_3)_2$, Li_2CO_3, $LiNO_3$), разлагающиеся в условиях синтеза. Применение в этой роли термически устойчивых галогенидов лития и кобальта в литературе не описано.

В данной работе синтез $LiCoO_2$ проводили в атмосфере сухого воздуха путем порционной загрузки небольших количеств $CoCl_2$ в расплав $LiCl$ при 700°C. С целью ускорения синтеза в реакционную систему вводили $LiNO_3$ в качестве донора Li_2O. По прошествии 6–8 ч охлажденный до комнатной температуры гетерофазный плав растворяли в дистиллированной воде. Полученный осадок фильтровали, промывали и высушивали, после чего исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ).

По данным РФА (рис. 1), в результате синтеза образуется однофазный $LiCoO_2$, имеющий слоистую структуру (НТ-модификация, тип α-$NaFeO_2$, тригональная группа $R\bar{3}m$), с размером кристаллитов около 45 нм. Согласно результатам ТЭМ-анализа (рис. 2), полученные порошки состоят из частиц размером 150–200 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00042-а) и Уральского отделения Российской академии наук (грант для аспирантов и молодых ученых 2012 г.).

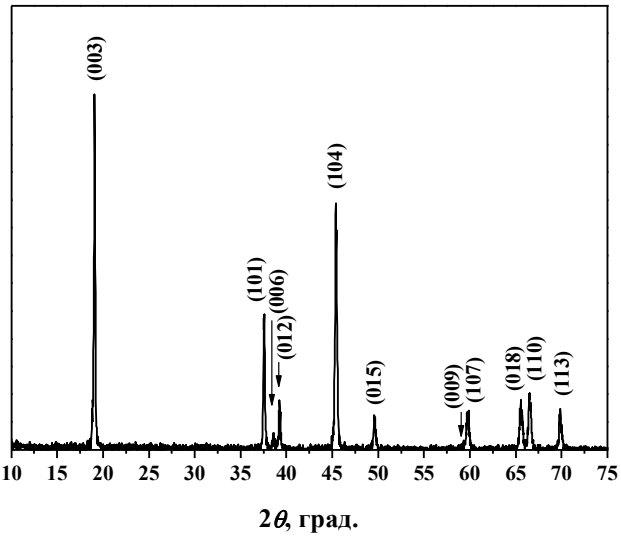


Рис. 1. РФА-спектр порошка, полученного из хлоридного расплава (проиндицированы рефлексы, отвечающие HT-$LiCoO_2$)

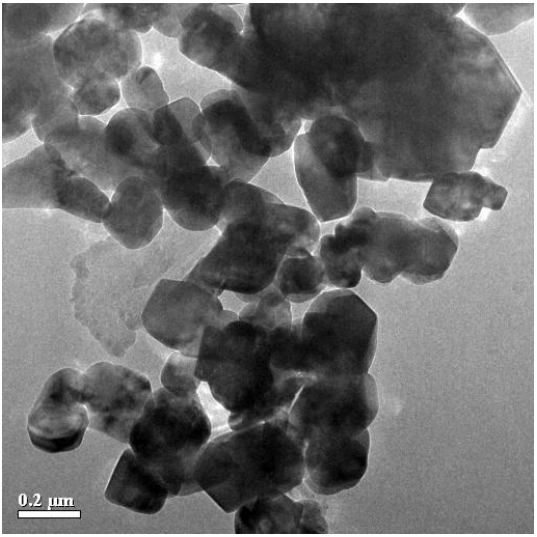


Рис. 2. ТЭМ-фотография порошка, полученного из хлоридного расплава

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОТРУБЧАТЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, smallevil.666@mail.ru, mikhayli7@gmail.com

Ключевые слова: оксид титана, анодирование, нанотрубки

Процессы получения наноструктурированных плёнок TiO_2 с заданной топологией привлекают пристальное внимание исследователей, благодаря уникальным химическим и физическим свойствам диоксида титана. Именно поэтому пленкам TiO_2, полученным путем анодного окисления металлического титана, посвящено большое число работ [1-2]. Структура анодного TiO_2 достаточно эффективно контролируется соответствующим подбором внешних параметров (напряжение, состав электролита и время анодирования) [3]. Такие пленки состоят из нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. Несмотря на большое обилие работ по синтезу анодного оксида титана, влияние параметров окисления на структуру TiO_2 на сегодняшний день изучено плохо.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния различных технологических параметров синтеза на структуру анодного TiO_2.

Наноструктурированные плёнки оксида титана были получены методом анодного окисления металлического титана в растворах фторида аммония в этиленгликоле с контролируемым содержанием воды. В результате проведенных экспериментов были получены образцы нанотрубчатых упорядоченных массивов оксида титана, не имеющих побочных продуктов реакции на его поверхности (рис. 1).

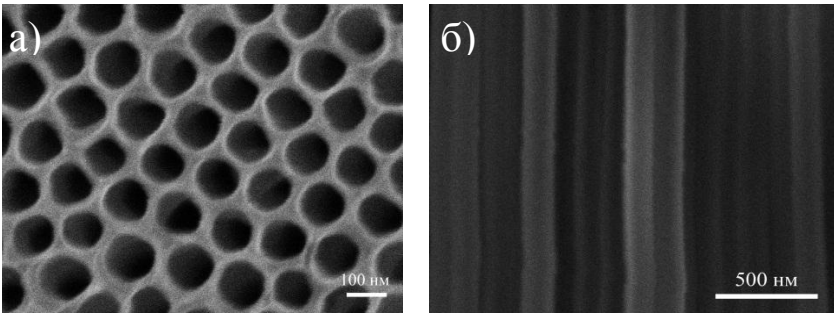


Рис. 1. Микрофотография пленки анодного оксида титана:
а) верх плёнки; б) скол плёнки

В качестве подложек для формирования наностуктурированных слоёв оксида титана были выбраны титановые пластинки толщиной 300 мкм. Для

повышения качества пористой структуры перед окислением пластинки были отполированы до зеркального блеска различными абразивными материалами.

Анодное окисление титана производилось в течение 5 ч. при постоянной температуре (10 – 30°C) в потенциостатическом режиме, в электролите, состоящем из NH_4F (0,1 – 0,5%), H_2O (0 – 6%) и $C_2H_6O_2$, при постоянном напряжении, которое варьировали от 30 до 80В. Морфологию поверхности изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV.

В ходе исследований были выявлены изменения морфологии наноструктурированного анодного оксида титана при проведении процесса анодирования с использованием различного напряжения (табл. 1). При этом, если процесс анодного окисления проводить при напряжении более 60В, наблюдается разрушение упорядоченных массивов нанотрубок TiO_2, происходит обычное травление поверхности титана. Получены также зависимости параметров структуры TiO_2 от температуры синтеза и состава электролита. Установлено, что для получения качественных и механически прочных плёнок температура синтеза должна быть менее 30°C, а содержание воды в электролите от 2% до 5%.

Таблица 1. Параметры структуры синтезированных плёнок в электролите, состоящем из 0,3 % масс. NH_4F, 2% масс. H_2O и 97,7% $C_2H_6O_2$

Напряжение, В	Внутренний диаметр, нм	Внешний диаметр, нм	Длина, мкм
30	60	80	3
40	75	95	11
50	90	110	19
60	105	125	30

Литература

1. Haripriya E. Prakasam, Karthik Shankar A New Benchmark for TiO_2 Nanotube Array Growth by Anodization // J. Phys. Chem. 2007. №20. P. 7235-7241
2. Петухов Д. И., Колесник И. В. и др. Синтез и исследование свойств плёнок пористого TiO_2, полученных анодным окислением // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №1. С. 65-69
3. Daoai Wang, Ying Liu, Bo Yu TiO_2 Nanotubes with Tunable Morphology, Diameter, and Length: Synthesis and Photo-Electrical/Catalytic Performance // Chem. Mater. 2009. №21. P. 1198-1206

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АЛГОРИТМОВ С ПРИСОЕДИНЁННЫМИ СПИСКАМИ РАСЧЁТА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ НА ГРАФИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Москвин Д.О., Соцкий В.В.

НИИ Наноматериалов Ивановского государственного университета
Россия, 153025, Иваново, ул. Ермака, д. 39
Moskvin1987@mail.ru

Ключевые слова: молекулярная динамика, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, присоединённые списки

В настоящее время жидкие кристаллы находят широкое применение во многих областях деятельности человека: электронике, медицине, науке, дефектоскопии и т. д. В связи с этим перед учёными встаёт задача синтеза жидкокристаллических соединений, обладающих заданным набором свойств. Химический синтез, ввиду его высокой стоимости, большой трудоёмкости и негативного влияния на экологию, как правило, опосредован компьютерным моделированием. Одним из самых распространённых методов моделирования надмолекулярной организации веществ является метод молекулярной динамики [1].

Наиболее затратной вычислительной операцией в процессе моделирования является расчёт сил несвязных межатомных взаимодействий, требующий больших объёмов вычислений даже в наносекундных интервалах времени. В тоже время силы, действующие на атом со стороны других атомов, для каждого атома могут быть вычислены параллельно. По этой причине становится целесообразным внедрение в процесс моделирования технологий параллельных вычислений. Графические устройства (GPU) [2], обладая большим количеством параллельных процессоров, являются наиболее мощными ускорителями вычислительных экспериментов.

В данной работе оценивается производительность четырёх различных реализаций метода с присоединёнными списками [1] для расчёта ван-дер-ваальсовых взаимодействий: алгоритм с заполнением списков на центральном процессоре (CPU) и чтением данных из глобальной памяти GPU **(a)**; алгоритм с заполнением списков на CPU и чтением данных из текстурной памяти GPU **(b)**; алгоритм с заполнением списков на GPU и чтением данных из глобальной памяти GPU **(c)**; алгоритм с заполнением списков на GPU и чтением данных из текстурной памяти GPU **(d)**. Расчёт ван-дер-ваальсовых взаимодействий всеми алгоритмами осуществляется на GPU, а интегрирование уравнений движения – на CPU.

В качестве потенциала ван-дер-ваальсовых взаимодействий выбран потенциал 12-6 Ленард-Джонса. Плотность частиц в системе поддерживается

при помощи зеркальных граничных условий. Для расчётов использовались центральный процессор Intel core i 7 и графическое устройство nVidia GeForce 580 GTX.

Был выполнен ряд вычислительных экспериментов с использованием вышеуказанных алгоритмов. Схема эксперимента составлена следующим образом. Количество частиц в системе варьировали от 8192 до 98304 с шагом 8192 частицы. Каждый алгоритмом выполняли 10000 итераций на одной и той же начальной конфигурации системы; по завершении расчётов получали затраченное на них время.

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

-алгоритм **(b)** работает в 2 раза быстрее алгоритма **(a)** и в 2,6 раза быстрее алгоритма **(d)**,

-алгоритм **(d)** работает в 1,06 раза быстрее алгоритма **(c)**.

Иными словами, при заполнении списков на CPU получается больший выигрыш в производительности, чем при заполнении списков на GPU; при заполнении списков на GPU выигрыш от использования текстурной памяти намного меньше, чем при заполнении списков на CPU.

Работа поддержана грантами: РФФИ 10-03-00881 и ФЦП 16.740.11.0206.

Литература

1. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Под ред. В. А. Иванова, А. Л. Рабиновича, А. Р. Хохлова, М. : КД Либрком, 2009. 686 с.
2. Боресков А.В., Харламов А.А. Основы работы с технологией CUDA. М. : ДМК Пресс, 2010. 232 с.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Мостовщиков А.В.

Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
pasembellum@mail.ru

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, горение, микрокристаллы, магнитное поле

Нанопорошок алюминия представляет собой совокупность сферических частиц, распределение которых близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм. В пассивированном малыми добавками воздуха нанопорошке алюминия содержание металлического алюминия составляет 88 мас. %, содержание оксидов и гидрооксидов максимально достигает 6 мас. %, общее содержание ад- и абсорбированных газов составляет около 6 мас. %.

Горение нанопорошка алюминия легко инициируется с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали, и его горение протекает в две стадии в режиме теплового взрыва [1]. В процессе горения на второй стадии происходит формирование кристаллической фазы нитрида алюминия (более 30 мас. %). В этих условиях нитрид алюминия образовывается в виде нитевидных кристаллов (вискеров). Согласно существующим представлениям [2], формирование самостоятельной кристаллической фазы нитрида алюминия предполагает взаимодействие алюминия только с азотом, в определенном объёме в течение короткого времени в присутствии кислорода.

В данной работе исследовалось влияние постоянного магнитного поля на габитус конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия.

Для проведения экспериментов нанопорошок алюминия помещали в алундовые тигли объёмом 20 $см^3$. При сжигании нанопорошка алюминия в этих условиях (рис. 1) конечные продукты представляли собой не ограненные кристаллиты с характерными размерами от 1 до 5-8 мкм. При этом кристаллиты разделены поверхностью раздела, и лишь у небольшого количества имелись признаки начала формирования кристаллической структуры. При горении нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле (напряженностью 1500 эрстед) в открытом алундовом тигле в условиях теплового взрыва в атмосфере воздуха были синтезированны монокристаллы нитрида алюминия гексагонального габитуса (рис. 2) [3].

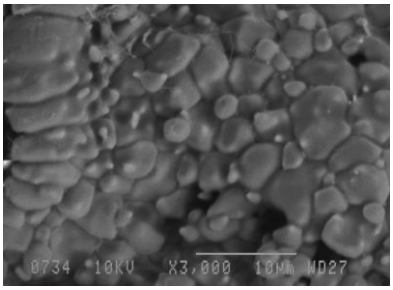


Рис. 1. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле без воздействия магнитного поля

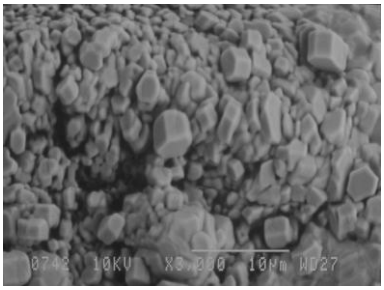


Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле при воздействии однородного магнитного поля

Таким образом, экспериментально установлен факт влияния постоянного магнитного поля на процесс кристаллизации продуктов сгорания нанопорошка алюминия в постоянном магнитном поле: сжигание нанопорошка алюминия в тех же условиях (алундовый тигель, равная масса сжигаемого образца), но без действия постоянного магнитного поля, не приводит к формированию хорошо ограненных кристаллических структур. Предполагаемый процесс формирования монокристаллов в условиях теплового взрыва связан со стабилизацией заряженных или парамагнитных промежуточных продуктов горения и увеличением времени их жизни в постоянном магнитном поле.

Литература

1. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71-72.
2. Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О. Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния // Фундаментальные исследования. – 2008. - № 4. – С. 13-18.
3. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Толбанова Л.О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ, 2011 - т. 37 - вып. 20 – с. 49-53.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НАНОПОРОШКА МЕДИ ПРИ ГОРЕНИИ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ

Мостовщиков А.В., Жданова М.В.

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
pasembellum@mail.ru

Ключевые слова: нанопорошок меди, катализатор, отходы деревообработки, окисление

Необходимость в использовании возобновляемых источников энергии связана с возрастающими потребностями населения, промышленности и сельского хозяйства в электрической и тепловой энергии, особенно в регионах, удалённых от централизованных тепло- и электросетей. В тоже время возникает проблема снижения негативного воздействия газообразных отходов от сжигания традиционных энергоносителей на окружающую среду. К возобновляемым источникам энергии относятся материалы растительного происхождения, например, водоросли, травы и различного вида древесина. Особый интерес представляют отходы деревообработки, так как их отдельная утилизация является затратной, а сжигание в определенных условиях позволяет использовать их как энерго- и ресурсоэффективное топливо.

При горении отходов деревообработки вследствие неполноты сгорания, образования газообразных продуктов с запасенной энтальпией, за счет потерь на световое излучение и т.п. снижается тепловыделение. Для улучшения горючести и для снижения температуры горения, что обеспечивает энерго- и ресурсосберегающее горение, требуется применение каталитических добавок. На основании ранее проведенных экспериментальных исследований [1], в качестве катализатора был выбран нанопорошок (НП) меди, позволяющий осуществлять процесс сжигания опилок в беспламенном режиме.

Целью настоящей работы являлось установление зависимости теплового эффекта сгорания в воздухе древесных опилок от содержания НП меди.

Для проведения экспериментов в качестве древесных отходов использовали опилки берёзы, размеры частиц которых составляли 0,5-1 мм. В качестве каталитической добавки был выбран НП меди, который получали с помощью электрического взрыва проводников в инертной среде аргона [2]. Навеску опилок перемешивали со смесью катализатора в сухом виде. Исследования проводили с помощью термоанализатора Q600 STD Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Масса навески составляла около 10 мг. Скорость нагрева 10°/мин, при точности измерения температуры 0,001°С. Нагрев производился в атмосфере воздуха. На основе экспериментально полученных термограмм (рис.1, 2) определены тепловые эффекты сгорания смеси в зависимости от содержания (мас. %) катализатора (табл. 1).

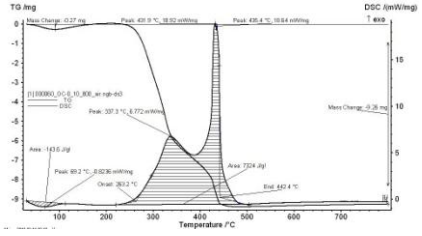


Рис. 1. Термограмма опилок без добавки катализатора

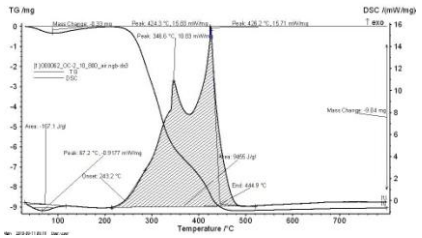


Рис. 2. Термограмма опилок с содержанием катализатора (НП меди) 2 мас. %

Таблица 1. Зависимость теплового эффекта сгорания смеси опилок от содержания катализатора

Содержание катализатора, мас. %	0,0	1,0	2,0	4,0	8,0
Тепловой эффект, Дж/г*	7763,4	8796,1	9821,8	9470,8	9214,3

* Тепловой эффект приведен к одной массе навески, равной 10 мг

Из данных, приведенных в табл. 1 следует, что максимальное тепловыделение происходило при содержании 2 мас. %. катализатора. Таким образом, использование НП меди в качестве катализатора отходов деревообработки способствовало увеличению теплового эффекта сгорания опилок в 1,26 раза, вероятно, путем перевода процесса горения в беспламенный режим и доокисления твердых и газообразных продуктов сгорания.

Литература

1. Мостовщиков А.В., Шинкевич Е.В., Ильин А.П. Разработка катализатора беспламенного горения твердых органических топлив // Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений. Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых. 23 – 25 ноября 2010 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010, с. 222 – 223.
2. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. Ильина А.П., Томск: изд-во Том. политех. ун-та, 2005. 148 с.

ТЕРАГЕРЦОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АМОРФНЫХ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Мотовилова Е.А.[1,2], Божко А.Д.[1], Глушков В.В.[1], Шупегин М.Л.[3], Горшунов Б.П.[1,2]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия

[2] Московский физико-технический институт (Государственный университет), 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9, Россия

[3] Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва, Ленинский проспект, д. 4 Россия

elza-moto@yandex.ru, bozhko@lt.gpi.ru, glushkov@lt.gpi.ru, gorshunov@ran.gpi.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, терагерцовая спектроскопия

Гранулированные среды являются материалами нового типа, электрофизи-ческими свойствами которых можно управлять в широких пределах. Металл-углеродные нанокомпозиты сочетают перспективные механические свойства, характерные для твердых форм аморфного углерода, и электрофизические свойства, типичные для неупорядоченных гранулированных материалов.

Тонкие пленки вольфрам-углеродных нанокомпозитов с концентрацией вольфрама 0.1 – 0.4 осаждались на диэлектрические подложки (ситалл) комбинацией двух процессов - плазменного разложения паров кремний-органического полимера полифенилметилсилоксана и магнетронного распыления вольфрамовой мишени. Терагерцовая проводимость в частотном диапазоне 9 $см^{-1}$ – 22 $см^{-1}$ [1] (270 ГГц – 660 ГГц) и проводимость на постоянном токе вольфрам-углеродных нанокомпозитов изучались в интервале температур 4.2 К – 300 К.

Известно, что для нанокомпозитов характерно степенное поведение температурных поправок к проводимости в двух температурных интервалах, граница между которыми находится в районе 20 К – 25 К. Такое поведение проводимости находит объяснение в рамках модели неупругого туннелирования электронов между проводящими гранулами через локализованные состояния углеродной матрицы [2]. Выполненные нами измерения показали, что терагерцовая проводимость вольфрам-углеродных нанокомпозитов уменьшается с температурой. Кроме того, характерной особенностью проводимости является ее выраженная зависимость от частоты, усиливающаяся при уменьшении концентрации вольфрама. Это подтверждает применимость модели [2] для описания электронного транспорта в гранулированных материалах. В

данной работе приводится подробный анализ механизмов, ответственных за температурно-частотное поведение проводимости исследованных образцов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”.

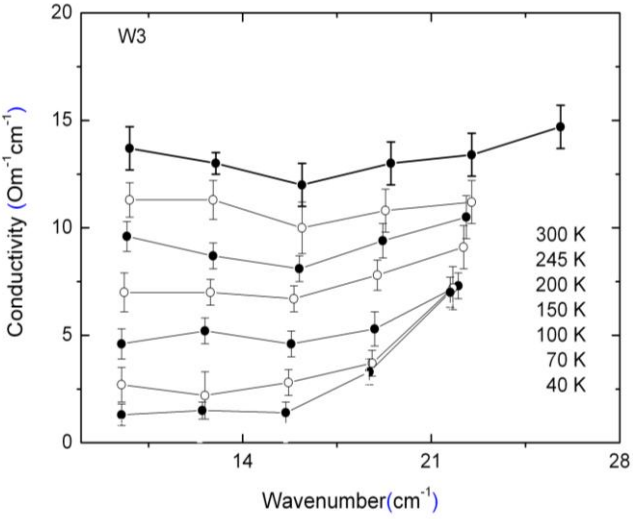


Рис. 1. Пример терагерцовых спектров динамической проводимости одного из исследованных образцов вольфрам-углеродных нанокомпозитов

Литература

1. B. Gorshunov, A. Volkov, I. Spektor, A. Prokhorov, A. Mukhin, M. Dressel, S. Uchida, A. Loidl. “Terahertz BWO-spectroscopy”. Int. J. of Infrared and Millimeter Waves, vol.26, N9, p.1217-1240 (2005).
2. L.I. Glazman and K.A.Matveev, Sov. Phys. JETP 67, 1988), p. 1276.

ВЫСОКОАЗОТИСТАЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ ЛИТЕЙНАЯ СТАЛЬ УПРОЧНЯЕМАЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НИТРИДОВ

Мурадян С.О., Костина М.В.

Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49

muradianso@gmail.com

Ключевые слова: высокоазотистая, литейная, коррозионностойкая сталь

В России коррозионностойкие литые детали арматуры изготавливают, как правило, из сталей типа Х18Н10Т, а в более ответственных случаях – из бронз и конструкционных сплавов на основе титана. Эти изделия работают в условиях воздействия высоких механических нагрузок и различных агрессивных сред, в том числе таких, как: морская вода, перегретый пар, техническая вода, конденсаты, воздух высокого давления и т.п., стоки промышленных вод. Существенными недостатками литейных сталей типа Х18Н10Т являются низкая прочность (предел текучести ~ 200 МПа), и недостаточная коррозионная стойкость (эквивалент стойкости к питтинговой коррозии ЭСП = %Cr+ 3,3*%Mo+16*%N не превышает 18). Недостаток бронз и титановых сплавов - очень высокая стоимость (кроме того, для бронз – низкая прочность, для титановых сплавов – относительно невысокий уровень пластичности и вязкости).

Одним из путей устранения этих недостатков является использование в качестве материала для литой арматуры высокопрочной немагнитной коррозионностойкой Cr-Ni-Mn-Mo-V-N высокоазотистой стали.

Литая сталь 05Х21АГ15Н8МФЛ обладает механическими свойствами, превосходящими свойства литья из обычных нержавеющих сталей в ~2 раза, в 3-5 раз более коррозионностойкая (по различным показателям), на порядок более износостойкая; условный предел текучести $\sigma_{0,2}$: 370- 430 МПа; предел прочности $\sigma_в$: 680-720 МПа; ударная вязкость при температурах от минус 70 до плюс 20: KCU = 2,31-2,59 МДж/см^2; относительное удлинение: δ= 40-45%; относительное сужение поперечного сечения: 53-58%; стойкая к питтинговой (язвенной) коррозии: критическая температура питтингообразования: 43^{o}C; стойкая к межкристаллитной коррозии; стойкая к общей коррозии в растворах, содержащих ионы хлора (морская вода и т.п.)

Исследование структуры стали 05Х21АГ15Н8МФЛ после термической обработки (ТО), проведенное методом тонких фольг на просвет на электронных микроскопах ЭМВ-100Л и JEM2100 показало, что в аустените присутствуют наноразмерные частицы нитридов хрома CrN. О наличии нитридных частиц в структуре аустенита свидетельствовал пятнистый контраст («рябь»).

На снимках видны рефлексы аустенита зоны $[2\bar{1}\bar{1}]\gamma$ и рефлексы нитридов хрома той же зоны $[2\bar{1}\bar{1}]$CrN. То есть их ГЦК-кристаллическая решетка когерентна ГЦК-кристаллической решетке аустенита. На рис. 1 представлено изображение участка аустенита стали 05Х21АГ15Н8МФЛ после ТО, полученное при увеличении ×800 000, позволяющем увидеть отдельные частицы нитридов. На микродифракционных картинах аустенита этих участков рядом с рефлексами аустенита присутствуют рефлексы частиц нитридов хрома. Размер нитридных частиц на рис. 1 составляет 2-4 нм (20-40 Å).

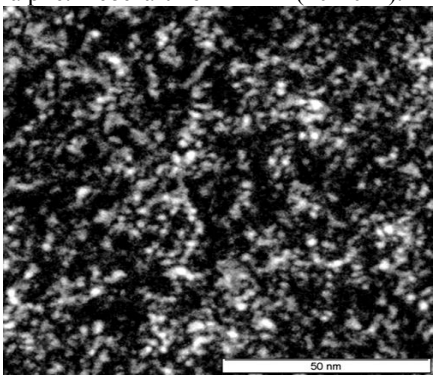


Рис. 1. Сталь после ТО, структура аустенита с наноразмерными частицами CrN (микроскоп JEM 2100, ×800 000)

Аустенит литой стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ, как в литом состоянии, так и после, содержит многочисленные наноразмерные, когерентные кристаллической решетке аустенита, наночастицы нитридов CrN, (возможно, (Cr,V)N). Ввиду этого, вдвое более высокий предел текучести этой стали (~400 МПа), по сравнению с не содержащими азота сталями типа Х18Н10, может быть объяснен не только твердорастворным упрочнением аустенита азотом, но и эффектом дисперсионного твердения, при котором частицы (Cr,V)N, создавая микроискажения в кристаллической решетке аустенита, должны затруднять процесс перемещения дислокаций при пластической деформации.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ БЕТОНА

Мусафирова Г.Я., Вербищук Я.Я.*

Полесский государственный университет,
г. Пинск, ул. Днепровской флотилии, 23
**Белорусский государственный университет транспорта,*
г. Гомель, ул. Кирова, 34
musafirov@bk.ru

Ключевые слова: бетон, гидроизоляция, герметик, водонепроницаемость, термодинамическая совместимость

Гидроизоляция строящихся и реконструируемых зданий является достаточно дорогим, но крайне необходимым мероприятием. Ошибки в выборе технологий, материалов, в процессе проведения работ приводят к невосполнимой порче сооружений и оборудования.

При производстве жидких герметиков в качестве модификатора применен каучук синтетический натрийбутадиеновый, образующий в битуме пространственную сетку, узлами которой являются полистирольные домены. Каучук обеспечивает увеличение эластичности покрытий и стойкость к деформациям в широком диапазоне температур, особенно при низких температурах.

При проведении гидроизоляционных исследований применяли разработанные материалы на основе отходов пенополистирола – ППС (ГОСТ 15588-86) в т.ч. вторичный ударопрочный полистирол – ВУПС (ТУ 6-19-153-80) и защитно–герметизирующие композиции на основе ВУПС (ППС), каучука синтетического натрийбутадиенового – К (ТУ 38.103284-85) – ВУПС+К, ППС+К, а также защитно-герметизирующие композиции на основе ВУПС (ППС), К и нефтяного битума – Б (ГОСТ 6617-76) – ВУПС+К+Б, ППС+К+Б [1, 2]. Термодинамическое совмещение взаимодействующих компонентов обеспечивалось подбором смеси органических растворителей: ацетон ч.д.а. (ГОСТ 2768-84) и гексан (ТУ 2631-00305807999-98), обладающей удовлетворительной совместимостью с основными компонентами разрабатываемых полимерных композиций в соответствующем соотношении. Смесь растворителей рассчитана с помощью разработанного метода анализа трехмерных параметров растворимости взаимодействующих компонентов [1].

Материалы наносится на защищаемую поверхность в жидком виде, проникают в поверхностные слои (бетона, цементно-песчаной стяжки, выравнивающего раствора, бетонных и железобетонных изделий и конструкций и т.д.). Отверждаясь после испарения растворителей, он создает бесшовный барьер, обеспечивающий надежную герметизацию. Преимуществом разработанных защитно–герметизирующих композиций является эластичность, простота нанесения, надежность, долговечность, экономическая эффективность и безопасность.

На бетонные образцы-кубы размером 10×10×10 см наносили разработанные материалы. Результаты проведенных испытаний на водонепроницаемость показаны на рис. 1. При этом незащищенный бетон имеет марку по водонепроницаемости $W_0 \leq 2$.

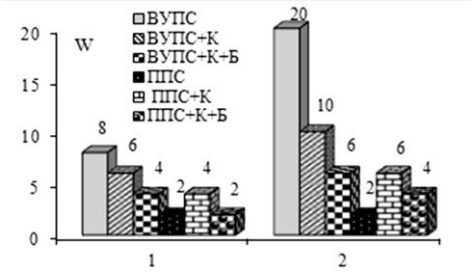


Рис. 1. Зависимость марки по водонепроницаемости защищенного бетона (W) разработанными материалами от количества слоев:
1- 1 мм, 2- 2 мм

На основании результатов экспериментов по определению водонепроницаемости бетона защищенного разработанными материалами можно сделать вывод: максимальная водонепроницаемость наблюдается для образцов на основе ВУПС и, наоборот, минимальная водонепроницаемость для образцов на основе ППС, что объясняется наличием газообразующих добавок в пенополистироле, введенных при его изготовлении, и способствует повышенной пористости образующегося покрытия. Следует отметить, что покрытие на основе ВУПС после высыхания не являются эластичными, поэтому в качестве герметизирующего покрытия наиболее надёжным является покрытие на основе ВУПС+К и ППС+К и ВУПС+К+Б т.к. в связи с изменяющимися условиями эксплуатации бетона (замораживание, оттаивание, нагревание), он претерпевает температурные деформации - расширение при нагревании и замораживании (при 0 °С и ниже происходят деформации расширения, называемые давлением образующего льда) и сжатие при охлаждении до 0 °С.

Литература

1. Мусафирова Г.Я., Неверов А.С. Патент РБ №7687 от 16.08.2005г. по заявке №a20020400. // Полимерная композиция для защитно-герметизирующих покрытий / Официальный бюллетень – 2005, №4 – С. 37.
2. Мусафирова Г.Я., Неверов А.С. Патент РБ №10284 от 11.06.2007г. по заявке №a20050163. // Полимерная композиция для защитно-герметизирующих покрытий / Официальный бюллетень – 2008, №1. – С. 96.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА МЕЖДУ СТРУЙНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ АНОДОМ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ КАТОДОМ

Мустафин Т.Б., Гайсин Ал.Ф., Фахрутдинова И.Т.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технический университет, 420111, г.Казань, ул.Карла Маркса 10
almaz87@mail.ru, tagiirina@mail.ru

Ключевые слова: электрический разряд, струя, электролитический анод, металлический катод

Возрастающая потребность миниатюризации и совершенствования технологических процессов на протяжении последних лет привела к значительному увеличению числа исследовательских работ, посвященных получению и свойствам металлических наночастиц. Благодаря редкому сочетанию ценных качеств, таких как высокоразвитая поверхность, наличие интенсивных полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра, высокой антибактериальной активности и многим другим, они являются превосходным материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения.

Экспериментальные исследования проводились на установке, предназначенной для изучения электрического разряда (ЭР), с использованием меди в качестве распыляемого электрода, а в качестве электролита использовали техническую воду [1].

Электролит в данном случае техническая вода (сточные воды, вода артезианских и колодезных скважин). Исследовался на состав различных примесей. Результаты исследования и анализа показали, что в состав воды входит высокое содержание органических и неорганических веществ. В некоторых сточных водах содержится остатки нефтепродуктов. Наличие этих веществ будут влиять на образование наночастиц углерода в процессе эксперимента.

На рис. 1 приведена фотография сажи (порошка) углерода, которая получена с использованием электрического разряда между струйным электролитическим анодом и твердым катодом.

На рис. 2 приведена фотография микроструктуры порошка. Из электронного изображения видно, что белые участки – это наночастицы меди, черные участки (пушки) – углеродные наночастицы.

На рис. 3 показан спектр поверхности порошка.



Рис. 1.

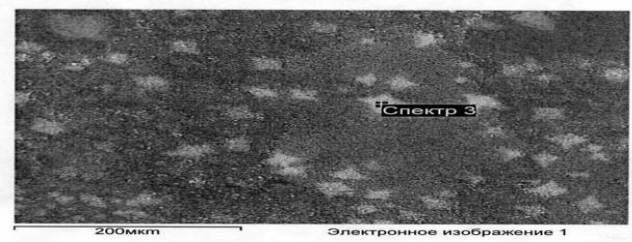


Рис. 2

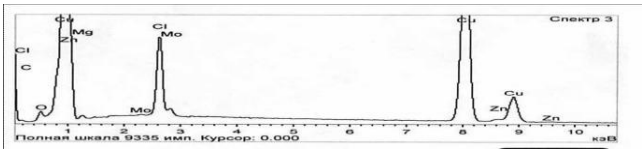


Рис. 3

Основная масса порошка, получаемого с помощью электрического разряда между струйным электролитическим анодом и твердым катодом, имеет дисперсность от 10 до 100 нм.

Литература

1. Гайсин А.Ф., Сон Э.Е. Паровоздушные разряды между электролитическим катодом и металлическим анодом при атмосферном давлении // ТВТ. 2005. Т.43. №1. С.5.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ЭКРАНИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОСТОЯННЫХ И ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мухамедзянова Л.В., Кузнецов П.А., Сурма С.В.*

ФГУП центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49; victorm@crism.ru
**ФГБУН Институт физиологии им. Павлова РАН, Санкт-Петербург*

Ключевые слова: магнитомягкие материалы, магнитные экраны, аморфные и нанокристаллические сплавы

В ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» разработана и запатентована перспективная технология получения экранирующих рулонных композиционных материалов на основе лент аморфных и нанокристаллических сплавов, обладающих более высокими значениями магнитной проницаемости, а также лучшими технологическими параметрами по сравнению с традиционными материалами для систем электромагнитного экранирования (пермаллои, ферриты и др.). Такие свойства достигаются за счет термической обработки аморфных лент в диапазоне от температуры Кюри до температуры начала кристаллизации, в результате которой в аморфной матрице появляются нанокристаллы. Полученные материалы предназначены для создания статических магнитных экранов и электромагнитных экранов различного назначения. Актуальность данной разработки обусловлена стремительно возрастающим в последнее время интересом со стороны исследователей к проблемам воздействия электромагнитных полей промышленной частоты, а также слабых магнитных полей и гипомагнитной обстановки (ГМП) на различные биологические объекты. Такой интерес связан не только с желанием понять фундаментальные тонкие механизмы воздействия электромагнитных полей на живые организмы, но и с возможностью практического применения слабых полей в области диагностики и лечения различных заболеваний. Для проведения медико-биологических экспериментов по влиянию на организм слабых магнитных полей исследователям необходимо создание условий нулевого или близкого к нулю магнитного поля.

С применением разработанных рулонных экранирующих материалов созданы образцы научно-технической продукции научного и прикладного значения в виде различных экранированных изделий. В качестве элемента конструкции они использовались для изготовления экранированного кабеля (совместная разработка ЦНИИ КМ «Прометей» с ОАО «Севкабель»), экранированной защитной одежды, применение которой целесообразно для защиты

сварщиков, обслуживающего персонала электрических подстанций, и т.п. Также в ЦНИИ КМ «Прометей» и в ОАО «Электроприбор» оборудованы экранированные комнаты для проведения медико-биологических исследований, магниточувствительных измерений и калибровки измерительных приборов в отсутствии магнитного поля Земли. Для Института медико-биологических проблем РАН и Института физиологии им. И.П.Павлова РАН разработана серия гипомагнитных камер, выполненных в виде цилиндрических боксов с коэффициентом экранирования магнитного поля Земли в диапазоне от 40 до 1000. Совместно с Федеральным Центром сердца, крови и эндокринологии им. В.А. Алмазова Росмедтехнологий с использованием такой камеры проведены исследования и получены данные по воздействию слабых магнитных полей на сердечно-сосудистую систему лабораторных крыс. Экспериментально доказана возможность неинвазивного воздействия и управления основными гемодинамическими показателями лабораторных животных: артериальным давлением и частотой сердечных сокращений.

Для института цитологии РАН была изготовлена экранированная камера, в которой проводилось исследование влияния гипогеомагнитных условий на биологические объекты на клеточном уровне. Показано, что создание таких условий с помощью магнитных экранов позволяет исследовать влияние магнитных полей на генную структуру, возникновение наследственных болезней

В институте эволюционной физиологии и биохимии им. И.М.Сеченова РАН с помощью экранирующей камеры изучено воздействие экранированного поля Земли на деление, дифференцировку и функциональную активность культивируемых мышечных клеток, а также на скорость сокращений колоний кардиомиоцитов. Исследования показали, что экранирование ГМП временно подавляет деление и дифференцировку скелетных миоцитов и кардиомиоцитов.

На биолого-почвенном факультете Санкт-Петербургского государственного университета изучена вариабельность морфологических свойств микромицетов при экспонировании их в экранированной от магнитного поля Земли камере. Исследование показало значительное временное запаздывание фазы спороношения в мицеальных грибах вплоть до ингибирования процессов образования спор.

Полученные с помощью разработанных камер многочисленные экспериментальные данные по влиянию гипомагнитных полей на все уровни организма показывают большие перспективы использования магнитных экранов в электромагнитной экологии, биологии и медицине.

НАНОЭМУЛЬСИИ «МАСЛО В ВОДЕ», СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ TWEEN 80 И SPAN 80

Наговицына Т.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9
m.yu.kor@gmail.com

Ключевые слова: прямая наноэмульсия, температурная инверсия фаз

В настоящее время наноэмульсии активно исследуются, особенно в связи с возможностью их использования в качестве средств доставки лекарственных и биологически-активных веществ в организм человека. Косметические и лекарственные средства с использованием прямых наноэмульсий действуют быстро, целенаправленно, легко впитываются и не оставляют на коже жирной плёнки.

Наноэмульсии состава углеводородное масло – Tween 80, Span 80 – водный (1 мас.%) раствор NaCl были получены методом температурной инверсии фаз. Span 80 стабилизирует обратную эмульсию, из которой получается прямая наноэмульсия. Tween 80 стабилизирует прямую наноэмульсию. Массовое соотношение ПАВ Tween 80 : Span 80 было равным 7:3. Содержание углеводородного масла в получаемых наноэмульсиях составляло 25 об.%

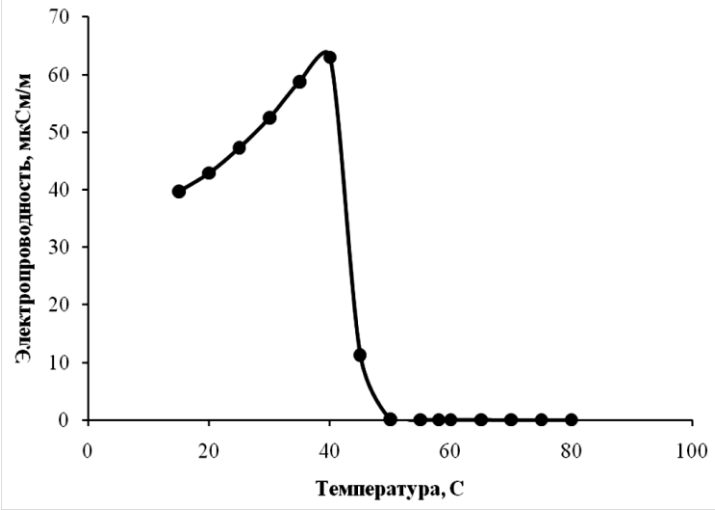


Рис. 1. Зависимость электропроводности системы углеводородное масло – Tween 80, Span 80 – 1 %-ый водный раствор NaCl. Концентрация смеси Tween 80 - и Span 80 - 5 об.%

Для определения температуры инверсии фаз в данной системе была изучена зависимость электропроводности от температуры (рис. 1). При высоких температурах образуется обратная эмульсия, поэтому электропроводность системы низкая. При температуре ~ 45 ºС происходит инверсия фаз, приводящая к формированию прямой наноэмульсии. В результате электропроводность дисперсной системы резко возрастает.

Размер капель в эмульсионных системах зависит от концентрации ПАВ. Была изучена зависимость размера капель в наноэмульсиях от суммарной концентрации Tween 80 - и Span 80 (рис. 2).

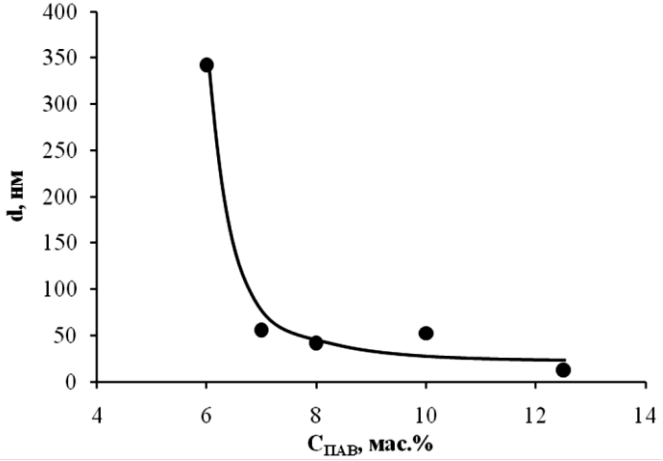


Рис. 2. Зависимость диаметра капель наноэмульсий от концентрации ПАВ

При низких концентрациях ПАВ размер капель в эмульсиях высокий, превышает 300 нм. С увеличением концентрации ПАВ размер капель наноэмульсий уменьшается, и в диапазоне концентраций 6 - 12,5 об.% диаметр капель составляет 15-20 нм. Это связано с тем, что при низких концентрациях ПАВ недостаточно для стабилизации образующихся нанокапель. Происходит их коалесценция, и получаются эмульсии с крупными каплями внутренней фазы. При более высоком содержании ПАВ на поверхности капель образуется насыщенный адсорбционный слой, препятствующий их коалесценции. В результате получаются прямые эмульсии с каплями внутренней фазы нанометрового размера.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НИТИНОЛ – ТАНТАЛОВЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ»

Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Баикин С.А., Сергиенко К.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Ленинский Проспект, 49
nacakina@mail.ru, cmakp@mail.ru

Ключевые слова: композит, нитинол, коррозионная стойкость

Сплавы никелида титана все чаще используются как материал для медицинских изделий: они обладают надежностью выполнения механических функций, сопротивлением их ухудшению и коррозии в биологической среде, биологической совместимостью и др. Однако задача дальнейшего улучшения этих свойств имеет место. Одним из путей решения этой задачи является разработка композита с использованием в качестве материала поверхностного слоя тантала, который отличается высокой биологической совместимостью с живыми тканями; крайней стойкостью к воздействию любых огранических и неорганических кислот (в том числе «царской водки»), к окислению кислородом и реакции с водородом до 280 ^{o}C; гальваническим подобием нитинолу.

В данной работе проведены исследование влияния поверхностного слоя на свойства композиционного материала «основа - наноструктурный нитинол; поверхностный слой – тантал».

Отработку режима нанесения поверхностного слоя из тантала методом магнетронного распыления осуществляли на пластине нитинола в газовой среде аргона при остаточном давлении ~ $6x10^{-3}$ Па. Аксиальный магнетрон с мишенью из химически чистого тантала работал на постоянном токе при дистанции напыления порядка 15 см. Максимальное напряжение составляло 1 кВ, исследования проводились на образцах, полученных при мощности 70 % от максимально возможной. Для определения коррозионной стойкости и механических свойств образцов композита поверхностный слой наносили на проволоку диаметром 280 мкм состава (Ni-55,91 вес %, Ti-44,03 вес %). Исследования фазового состава проводились на рентгеновском дифрактометре "Ultima IV".

Для исследования коррозионной стойкости в данной работе было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность которых совпадала бы с кислотностью физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме pH меняется почти от 1 до 9 (например, 1,05 при язве 12–перстной кишки; 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях pH. При этом кислая среда

желудка и кишечника создается растворами соляной кислоты низкой концентрации, которые в лабораторных условиях (в случае коррозии металлических образцов) очень трудно воспроизводить на заданном уровне. Поэтому для воспроизведения этих кислых сред и щелочной среды нижних отделов кишечника были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы с pH 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18), а для получения нейтральной среды плазмы крови и тканей (pH 7) использовался «природный» 0,9 масс % раствор хлорида натрия (или физраствор). Также для сравнения использовался раствор соляной кислоты с pH 1,56.

Исследование проводилось на проволочных образцах равной длины с диаметром 280 мкм общей массой по 32,6 мг, приходящейся на 100 мл буферного раствора. Анализ проб проводился на последовательном атомно–эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой.

Поверхностный танталовый слой большей толщины и более однородной структуры получается при большей мощности распыления, подаваемой на магнетрон. Во всех случаях наблюдается переходный слой, содержащий и Та, и элементы, составлявшие нитинол, что обеспечивает хорошую адгезию слоя с подложкой. Также на толщину и состав слоя влияет время распыления: вначале образуется β Та с примесью кислорода, основу слоя (дальний от поверхности подложки участок) составляет обычный α Та.

Выход никеля в растворах с исследованным наноструктурным нитинолом меньше по сравнению с данными приводимыми по нитинолу ненаноструктруному и значительно ниже предполагаемого среднего диетического потребления 200–300 мг/день в растворе с любой кислотностью, механическая полировка позволяет увеличить его коррозионную стойкость еще в 2–3 раза, а при покрытии танталом (по крайней мере в течение 1ого месяца) сводит коррозию к нулю. Закономерности изменения коррозии в зависимости от кислотности и состава растворов оправдывают ожидания (наибольшая концентрация металлов наблюдается в растворе с pH 1,68, чуть меньшая в физрастворе).

Статические свойства и микротвердость композита с нанесением поверхностного слоя из Та улучшаются по сравнению с исходным нитинолом.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5 и программы ОХНМ РАН ОХ-2.

КОРРЕКЦИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Pb-Sn-Cd(Bi), Cd-Bi-Pb(Sn)

Насрулин Э.Р., Луцык В.И., Зеленая А.Э.

Институт физического материаловедения СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия
vluts@pres.bscnet.ru

Ключевые слова: фазовые диаграммы, материальные балансы, сплавы свинца и олова

Несмотря на интерес к экологичным припоям, остается актуальным получение аналогичных материалов на основе свинца, обеспечивающих надежность содержащих их электронных устройств. Компьютерные модели фазовых диаграмм (ФД) упрощают анализ схем кристаллизации и дизайн микроструктур, а также позволяют привести в порядок противоречивые данные по графике изотерм и изоплет [1].

Система Cd-Sn-Pb до 1993 г. считалась эвтектической. После обнаружения фазы R(β), образующейся по перитектической реакции L+Sn и разлагающейся по эвтектоидной реакции на Cd и Sn при 130°C, дан новый вариант фазовой диаграммы. В связи с наложением поверхностей при проецировании, анализ ее строения и разрезов затруднителен. Поэтому удобнее использовать модель схематичной диаграммы с лучшим разрешением геометрических образов (рис. 1,а) и подтверждать графику материальными балансами (рис. 1,б-в).

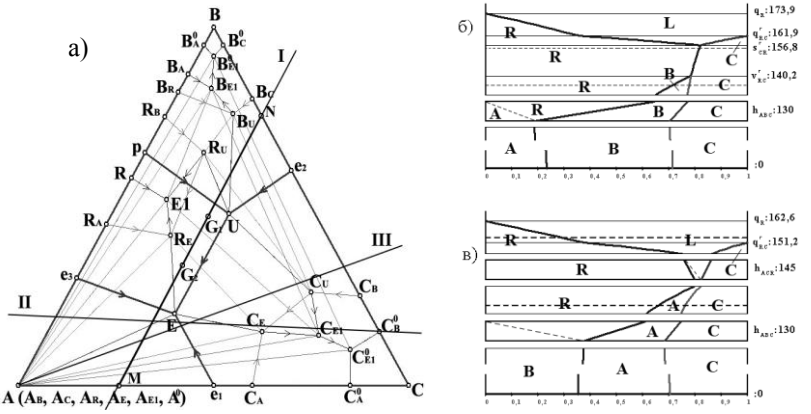


Рис. 1. Схематичная диаграмма системы A(Cd)-B(Sn)-C(Pb) (а), матбалансы в точках G_1 и G_2 (б-в) изоплеты I (MN)

Диаграмма Pb(A)-Sn(B)-Bi(C) (рис. 2) содержит бинарное R1 и тройное R2 инконгруэнтно плавящиеся соединения и характеризуется пятью нонвариантными равновесиями: двумя квазиперитектическими $L(Q_1)+A\rightarrow R1+B$ и $L(Q_2)+R1\rightarrow R2+B$, перитектическим $L(P)+R1+C\rightarrow R2$, эвтектическим $L(E)\rightarrow R2+B+C$ и с эвтектоидным разложением соединения R2 в субсолидусе $R2\rightarrow R1+B+C$. Горизонтальные матбалансы подтверждают закономерности строения ФД.

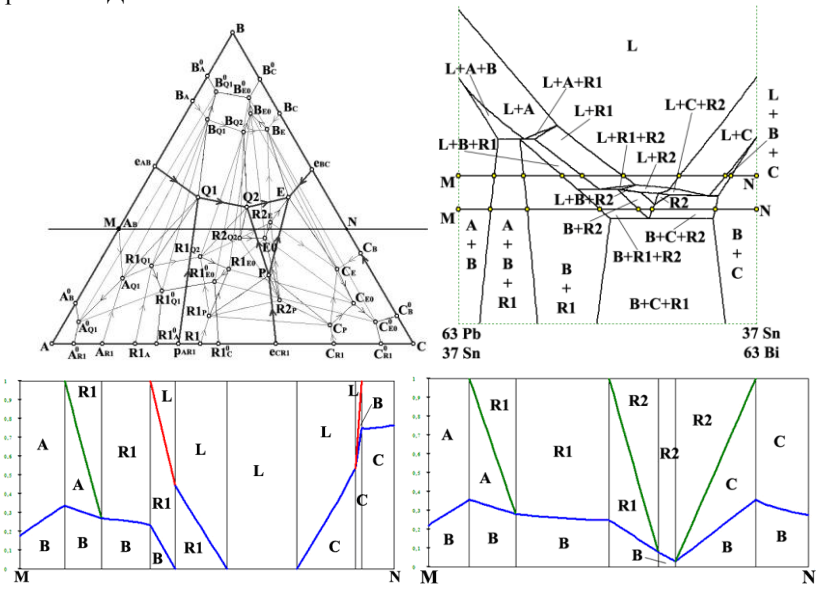


Рис. 2. Схематичная диаграмма Pb(A)-Sn(B)-Bi(C) и горизонтальные матбалансы изоплеты MN при 110º (с расплавом) и 85ºC (без расплава)

Для коррекции графики ФД целесообразно применять на предварительном этапе схематичные диаграммы и выполнять исследование материальных балансов [2-3].

Литература

1. Луцык В.И., Зеленая А.Э. Насрулин Э.Р. Фазовые равновесия на огранении системы Pb-Sn-Cd-Bi //Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 506-513.
2. Насрулин Э.Р., Луцык В.И. Редактор тройных фазовых диаграмм, состоящих из произвольного числа поверхностей с выпуклым прямолинейным контуром. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 50200601354. М.: ВНТИЦ, 2006.
3. Насрулин Э.Р., Луцык В.И., Воробьева В.П. Визуализация путей кристаллизации и расчет материального баланса в тройных фазовых диаграммах. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 50200601390. М.: ВНТИЦ, 2006.

ТЕМПЕРАТЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОГЕРЕНТНЫХ ЭКСИТОНОВ В КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ

Науменко О.В., Покутний С.И.

Украина, г. Киев НПУ им. М. Драгоманова, ул. Пирогова, 9
Oksanochka97@gmail.com, pokutnyi_sergey@inbox.ru

Ключевые слова: когерентные экситоны, двумерное движение, диффузия

Одной из причин, стимулирующих исследования миграции энергии элетронного возбуждения в квазидвумерных наносистемах, является изучение фотосинтезирующих наносистем с последующей задачей создания их искусственного аналога, а также возможная роль миграции энергии электронного возбуждения в биологических наносистемах [1]. Определение температурной зависимости коэффициента диффузии $D_{i,j}(T)$ является пока основным методом изучения степени когерентности экситонов, от которой зависит механизм экситонного переноса энергии. Определение этой зависимости становится актуальным в связи с проблемами переносами энергии электронного возбуждения в квазидвумерных наносистемах (молекулярных нанопленках [2], слоистых наноструктурах [3], биологических наномембранах [4]).

В настоящей работе исследована температурная зависимость коэффициента диффузии $D_{i,j}(T)$ при двумерном движении когерентных экситонов в квазидвумерных наносистемах.

Рассмотрим эту задачу в простой модели изолированной изотропной двумерной экситонной зоны с квадратичным законом дисперсии:

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{(\hbar \boldsymbol{k})^2}{2m}, \qquad (1)$$

где $\boldsymbol{k}$ и m – волновой вектор и эффективная масса экситона соотвестсвенно. Будем считать температуру T достаточно низкой, такой, что средняя тепловая энергия экситонов меньше ширины экситонной зоны Δ. Кроме того, будем предпологать рассеяние экситонов на фононах упругим, что справедливо при не слишком низких температурах, когда передаваемая при рассеянии энергия гораздо меньше энергии экситонов. Оба эти условия выполняются при [5]:

$$\hbar\omega_0^{\alpha}, (mv^2/2) \equiv k_B T_0 \ll k_B T \ll \Delta, \qquad (2)$$

где v - скорость звука, k_B - постоянная Больцмана, ω_0^{α}- частота α – ой ветви оптических фононов. При этом можно считать, что большинство экситонов имеет квазиимпульсы вблизи

$$k_T = \left(\bar{k}^2\right)^{1/2} = \hbar^{-1}(2mk_B T)^{1/2} \ll a_0^{-1}, \qquad (3)$$

где a_0 - постоянная решетки.

При упругом рассеянии время релаксации $\tau(\boldsymbol{k})$ можно вычислить, исходя из формулы Фрелиха [5]. В результате, с учетом процессов поглощения и испускания фонона, имеем [6]:

$$\tau^{-1}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{q_x}{k_x} [w_1^k(\boldsymbol{q}) - w_2^k(\boldsymbol{q})] \quad (4)$$

где k_x и q_x - соответсвенно проэкции волнового вектора экситона $\boldsymbol{k}$ и фонона $\boldsymbol{q}$ на направление $\boldsymbol{x}$ – градиента плотности экситонов; $w_1^k(\boldsymbol{q})$ и $w_2^k(\boldsymbol{q})$ - вероятности поглощения и испускания фононов экситоном.

В случае двумерного движения экситонов получим выражение для вклада в $\tau^{-1}(\boldsymbol{k})$ акустических фононов:

$$\tau_{ac}^{-1}(k) = \frac{3|F_0^{ac}|^2 a_0^3 m}{\pi\hbar^3 k^2} \left(\frac{k_B}{\hbar v}\right)^3 \int_0^{\mathcal{E}} \frac{dx\, x^3}{(\mathcal{E}^2 - x^2)^{1/2}} f(x), \quad (5)$$

где параметр $\mathcal{E} = 2k(\hbar v/k_B T)$, а функция

$$f(x) = \frac{\exp(-x) - \exp(x)}{[\exp(x)-1][\exp(-x)-1]}. \quad (6)$$

В формулах (5) и (6) безразмерная переменная $0 \le x \le \varepsilon$.

При $\varepsilon \ll 1$, заменяя функцию $f(x)$ (6) на её значение $f(x) = (2/x)$ при малых *x*, получим:

$$\tau_{ac}^{-1}(k) = \frac{6|F_0^{ac}|^2 a_0^3 m}{\hbar^3} \cdot \frac{k_B T}{\hbar v}, \quad (7)$$

при

$$T \gg T_1 \equiv 8(mv^2/k_B) \quad (8)$$

При $\varepsilon \gg 1$ замена в формуле (5) функции $f(x)$ (6) на $f(x) = 1$ дает [9]:

$$\tau_{ac}^{-1}(k) = \frac{16|F_0^{ac}|^2 a_0^3 m}{\pi\hbar^3} \cdot k, \quad (9)$$

при

$$T \ll T_1 \quad (10)$$

В рамках условия (2) в $\tau^{-1}(k)$ (4) дают вклад лишь самые низкочастотные ветви оптических фононов, для которых

$$\hbar\omega_0^\alpha \ll \Delta, \quad (11)$$

и только при достаточно высоких температурах

$$k_B T \gg \hbar\omega_0^\alpha \quad (12)$$

При

$$k_B T \le \hbar\omega_0^\alpha \quad (13)$$

приближение упругого рассеяния не применимо. Однако с ростом

$$\frac{\hbar\omega_0^\alpha}{k_B T} > 1 \quad (14)$$

процесс испускания оптического фонона резко подавлен из – за малого числа экситонов с энергией выше $\hbar\omega_0^\alpha$, способных к излучению, а процесс поглощения – из – за малых чисел заполнения фононных состояний также экспоненциально мал. Поэтому при

$$k_B T \ll \Delta, \quad (15)$$

вклад оптических фононов может стать заметным только при существовании оптических колебаний низкой частоты и при больших ширинах экситонных зон, чтобы выполнялось неравенство:

$$\hbar\omega_0^{\alpha} \ll k_B T \ll \Delta \quad (16)$$

При выполнении условия (16), вклад $\tau^{-1}(k)$ (4), отвечающий рассеянию на оптических фононах, определяются выражением:

$$\tau_{op}^{-1}(k) = \frac{2a_0^2}{\hbar^3}\sum_{\alpha}\left|F_{0_\alpha}^{op}\right|^2 * \frac{k_B T}{\hbar\omega_0^{\alpha}}, \quad (17)$$

которое дает зависимость, аналогичную (7). При невыполнении неравенства (10), вкладом оптических фононов можно пренебречь. При этом время релаксации $\tau(k)$ (4), в основном, определяется величиной $\tau_{ac}(k)$ (9), т.е.

$$\tau(k) \cong \tau_{ac}(k) \quad (18)$$

Температурную зависимость коэффициента диффузии когерентных экситонов *D(T)* находим исходя из газокинетического выражения для коэффициента диффузии [5]:

$$D(T) = \frac{1}{3}\overline{\tau(k)v_k^2(k)} = \frac{\hbar^2}{3m^2}\overline{\tau(k)k^2}, \quad (19)$$

где $v_k = (\hbar k/m)$ - скорость экситона, а черта означает усреднение по распределению экситонов.

В рамках больцмановской статистики экситонов, используя выражения (5), (7), (17) и (19), получим температурную зависимость $D(T)$ [9]:

1. для коэффициента диффузии $D(T)$, обусловленного рассеянием экситонов на акустических фононах в случае низких температур T, таких что:

$$T_1 \gg T \gg T_0, \quad (20)$$

$$D_{ac}(T) \approx \bar{k} \approx T^{1/2} \quad (21)$$

и с повышением температуры $T_1 \gg T$

$$D_{ac}(T) \approx \left(\overline{k^2}/T\right) = const; \quad (22)$$

2. для коэффициента диффузии $D(T)$, вызванного рассеянием на оптических фононах, при низких температурах

$$T < (\hbar\omega_0^{\alpha}/k_B), \quad (23)$$

$$D_{op}(T) \ll D_{ac}(T) \approx \bar{k} \approx T^{1/2}, \quad (24)$$

и при достаточно высоких температурах

$$T \gg (\hbar\omega_0^{\alpha}/k_B), \quad (25)$$

$$D_{op}(T) \approx \left(\overline{k^2}/T\right) = const. \quad (26)$$

Следовательно, независимо от роли оптических фононов, согласно формулам (21), (24) и (26), при понижении температуры постоянное значение $D(T) = const$ сменяется падением $D(T)$ по закону $D(T) \approx T^{1/2}$.

3. При двумерном движении молекулярных экситонов температурная зависимость коэффициента диффузии $D(T)$ существенно отличается от таковой зависимости для трехмерной диффузии, показывая

уменьшение $D(T) \approx T^{1/2}$ с понижением температуры, в отличии от роста $D(T) \approx T^{-1/2}$ для последней [5]. Такое качественное различие позволяет использовать зависимость $D(T)$ не только для определения степени когерентности экситонов, но и дает возможность судить о степени анизотропии их движения.

Получена нами температурная зависимость коэффициента диффузии $D(T)$ когерентных экситонов может, по – видимому, наблюдаться в квазинульмерных наносистемах, например, мономолекулярных слоях цианиновых красителей толщиной 2,0 нм с хромофорами, погруженными в жирные кислоты [7], и в биологических наномембранах [8], в которых была экспериментально обнаружена двумерная диффузия когерентных экситонов.

Литература

1. А.П. Шпак, С.И. Покутний, *Коллоидно – химические основы нанонауки* (Киев: академпериодика: 2005), гл.9.
2. V.M. Agranovich, *Solid Stat. Commun.,* **72**, №5:487 (1989).
3. S.I. Pokutnyi, Solid Stat. Phys., **43,** №4: 828 (2002).
4. S.I. Pokutnyi, Solid Stat. Phys., **35,** №5: 1129 (1993).
5. В.М. Агранович, М.Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (Москва: Наука: 1978).
6. А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (Москва: Наука: 1978).
7. Н.Д. Жевандров. Оптическая анизотропия и миграция энергии в молекулярных кристаллах (Москва: Наука: 1987).
8. О.В. Брагинская, Н.А. Ефремов. *ДАН СССР,* **268**б №5: 1109 (1983).
9. С.И. Покутний, О.В. Науменко. «Nanosystems, nanotekhnolog", **10,** №8:1022 (2011).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,3-КУПРАТОВ С РАСТВОРАМИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ ДОПИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Невская А.А.*, Егорова О.А.*, Невская Е.Ю.*, Изотов А.Д.**

**Российский университет дружбы народов,*
Москва, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6
*** Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова,*
119991, ГСП-1 Ленинский проспект, 31
enevskaya.67@mail.ru

Ключевые слова: механизм растворения, модель растворения, слоистые сложные оксиды, комплексоны, 1,2,3-купраты

Хорошо изученные процессы растворения оксида меди в кислых средах и в кислых средах допированных комплексонами [1], позволяют применять кинетические модели растворения и для более сложных оксидов, таких как **1,2,3-купраты** $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Исследование влияния добавок комплексонов содержащих карбоксильные группы: ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и ДТПА (диэтилентриаминпентауксусная кислота) и фосфорсодержащей ОЭДФК (оксиэтилиденфосфоновой кислоты) к растворам кислот, используемых для растворения купратов, показали возможность применения кинетических моделей, разработанных для описания процессов растворения оксидов меди в аналогичных средах [2-4].

Для предотвращения реакции комплексообразования ионов металлов, находящихся в составе $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$, с анионами кислоты, растворение купратов велось в растворах $HClO_4$. Введение добавок комплексонов оказывает ингибирующий эффект на скорость растворения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ в хлорной кислоте (Рис.1).

Степень ингибирования процесса растворения возрастает с увеличением числа карбоксильных групп в молекулах комплексонов. Так в присутствии ДТПА скорость растворения ниже, чем в присутствии ЭДТА. Также установлено, что скорость растворения в ЭДТА выше, чем ОЭДФК.

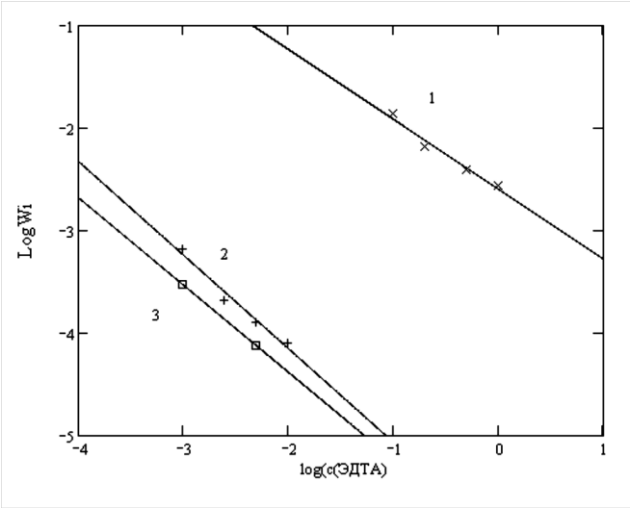


Рис. 1. Зависимость $\log W_i$ от $\log c$(ЭДТА) в растворах хлорной кислоты $c(HClO_4)$ = 0,01 М, Т = 298 К для: 1 – CuO, 2 - $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, 3 – $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$

Ингибирующее действие добавок ЭДТА, ДТПА и ОЭДФ к растворам $HClO_4$ связано с адсорбцией комплексона на поверхности купратов сразу на нескольких активных центрах, что замедляет выход ионов металлов в раствор. Предложена схема растворения 1,2,3-купратов в кислых средах с добавками комплексонов, основанная на механизме «неконкурентного ингибирования», описанного для оксидов меди в работе [2].

Работа выполнена при частичной поддержке ОХНМ-5 "Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья".

Литература

1. Зенченко Д.А., Горичев И.Г., Зенченко А.Д., Шаплыгин И.С. *Журн. неорган. химии,* **7**, Т.36. (1991), С. 1681.
2. Горичев И.Г., Шаплыгин И.С., Егорова О.А. и др. *Координационная химия*, **3,** Т. 19. (1993), С. 553-558.
3. E.Yu. Nevskaya, O.A. Egorova, A.A. Nevskaya Influence of OEDPA additives on rate of Lanthanide Cuprates in acidic medium //6-th International conference on chemistry and chemical education “Sviridov Readings 2012”. 9-13 April 2012, Minsk, Belarus, Belarusian State University, P.28.

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НА КОГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕСЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Никитин Н.Ю.

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, МИСиС
nikitin5@yandex.ru

Ключевые слова: электронная теория металлов, когезионная прочность, алюминий, переходные металлы

Активное развитие теоретических методов исследований в области физики твердого тела на текущий момент позволяет качественно прогнозировать влияние легирующих элементов на различные термодинамические и механические свойства материала.

В представляемой работе предпринята попытка установления влияния легирующих элементов на когезинную прочность сплавов на основе алюминия с примесями переходных металлов методами электронной теории металлов. Кроме того учтено влияние структурной релаксации на когезионную прочность. Основная причина пристального внимания к этим двум явлениям продиктована двумя основными соображениями:

1. Чем больше энергия когезии сплавляемых элементов, тем больше когезионная прочность сплавов и тем выше сопротивляемость ползучести.
2. Чем меньше влияние структурной релаксации, тем сложнее сместить атом со своих позиций, т.е. понижена подвижность атомов в решетке образующего матрицу элемента [1].

Комплексный анализ двух этих параметров позволяет понять, каким образов элементы легирования влияют на сопротивляемость ползучести.

В основе исследований влияния релаксации лежит систематизация и определение, данные в работе [2]. По совокупному анализу результатов работ [1,2] был выделен перечень элементов, парциальная мольная энергия когезии которых представлена на рис. 1.

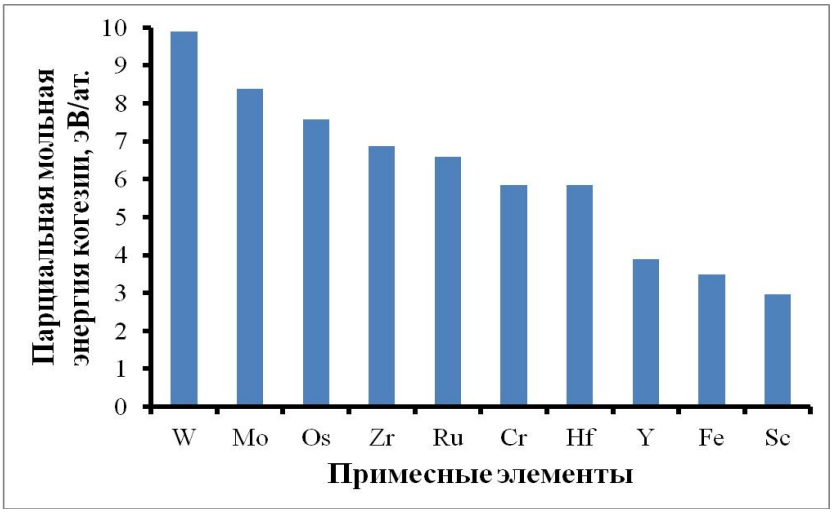


Рис. 1. Парциальная мольная энергия когезии переходных металлов в алюминии

Из анализа приведенной на гистограмме зависимости (см. рис. 1) следует, что наиболее оптимальными для легирования алюминия будут такие элементы, как W, Mo, Os и Zr. Фактически, учет релаксации при сплавообразовании дает возможность проведения прямого комплексного анализа влияния элементов на когезионную прочность матрицы по всем элементам легирования.

Литература

1. Абузин Ю.А., Никитин Н.Ю., Определение перспективных направлений исследований в области сплавов на основе алюминия с использованием электронной теории металлов // Цветные металлы, №4, 2012.
2. Никитин Н.Ю. Исследование из первых принципов влияния релаксации на сплавообразование в системе алюминий 3d переходные металлы // Физика Металлов и Материаловедение №4, (2012).

ПРОЦЕССЫ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_YNb_{1-Y}O_3$

Обрядина Е.Ю., Теплякова Н.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук,184209, Россия, Апатиты, Академгородок МКР, д.26а
obryadina@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, фазовые переходы, суперионная проводимость

Сложные перовскиты с общей формулой $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$ являются фазами переменного состава, отличаются глубокодефектной структурой, многообразием процессов упорядочения структурных единиц и фазовых переходов (ФП), что позволяет создавать материалы с хорошо регулируемыми физическими характеристиками. В сложных перовскитах с неупорядоченной структурой обнаружены новые практически важные явления: высокотемпературная сверхпроводимость, суперионная (СИ) проводимость, релаксационное поведение.

Сегнетоэлектрические (СЭ) керамические ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ выделяются среди перовскитов высокой чувствительностью физических свойств к способам получения. В них обнаружены морфотропные области и фазовые переходы, связанных с изменением вида дипольного упорядочения при изменении состава или температуры. На основе этих ТР могут быть получены материалы с кросс-эффектами, обладающие сегнетоэлектрическими, суперионными и полупроводниковыми свойствами, что существенно расширяет диапазон их практических применений.

В данной работе спектроскопия КР применена для исследований процессов позиционного, ориентационного и конформационного разупорядочения структурных единиц (включая эффекты локального разупорядочения структуры) в ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$, перспективных в качестве материалов с высокой ионной проводимостью по литию при изменении состава и температуры. Особое внимание обращено на процессы в подрешетке ниобия и тантала, формирующие дипольное упорядочение и, следовательно, СЭ свойства ТР.

Было показано, что интенсивность линии в спектре КР с частотой 875 $см^{-1}$, соответствующей валентным мостиковым колебаниям (ВМК) атомов кислорода в кислородных октаэдрах BO_6 ($B=Nb^{5+}$, Ta^{5+}) можно использовать для оценки типа дипольного упорядочения исследованных ТР. Интенсивность этой линии отлична от нуля в спектре КР ТР с нецентросимметричными октаэдрами BO_6 (ТР – сегнетоэлектрик) и равна нулю, если октаэдры центросимметричны (ТР – антисегнетоэлектрик (АСЭ) или параэлектрик). Установлено, что чем силь-

нее СЭ свойства ТР, тем выше интенсивность этой линии в спектре. По спектрам КР показано, что ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ - сегнетоэлектрик при $0 \le y \le 0.8$. При $y>0.8$ структура имеет антисегнетоэлектрический тип дипольного упорядочения и характеризуется наличием полярных кластеров в центросимметричной в целом среде.

С увеличением статического разупорядочения катионов в подрешетке ниобия и тантала при увеличении содержания тантала процессы перестройки структуры в ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ с повышением температуры носят более размытый характер, а точка ФП СЭ-АСЭ существенно понижается.

Закономерности в проявлении в спектрах КР неупорядоченности структурных единиц, обнаруженные в работе для ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$, могут быть распространены на все ТР системы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ и другие материалы с кислородно-октаэдрической структурой.

Результаты исследований дипольного упорядочения структурных единиц в ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ по изменению интенсивности линии, соответствующей ВМК атомов кислорода в октаэдрах $Nb(Ta)O_6$ использованы в ростовой лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН для оценки сегнетоэлектрических характеристик высокосовершенных номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$) при разработке промышленных технологий их выращивания методом Чохральского.

ПОВЫШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РИФАПЕНТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Островский К.П., Осипова Н.С., Ванчугова Л.В., Шипуло Е.В., Максименко О.О., Гельперина С.Э.

ООО «Научно-производственный комплекс«Наносистема», 115193, Россия, Москва, 7-ая Кожуховская, д. 20
kostos_89@mail.ru

Ключевые слова: рифапентин, альбумин, метод осаждения

Рифапентин (Rip) является высокоактивным полусинтетическим антибиотиком из группы ансамицинов, представляющим собой циклопентильное производное рифамицина. Его действие основано на ингибировании ДНК-зависимой РНК-полимеразы у чувствительных штаммов *Mycobacterium tuberculosis*и других видов микобактерий.

Препарат выпускается в настоящее время в виде капсул (например, Priftin®, Sanofi-Aventis). Инъекционные формы препарата отсутствуют, вероятно, ввиду низкой растворимости Rip в воде (0,2 мг/мл). Хотя биодоступность Rip достигает 70%, внутривенное введение антибиотика представляется целесообразным, поскольку позволило бы снизить побочные эффекты за счет снижения дозы и изменения профиля биораспределения.

Целью настоящего исследования являлась разработка подходов к созданию внутривенной формы Rip с использованием человеческого сывороточного альбумина (HSA). HSA является основным транспортным белком плазмы крови. Существенное повышение растворимости лекарственного вещества в воде в присутствии HSA обусловлено как образованием мицелл благодаря поверхностно-активным свойствам HSA, так и образованием комплексов (HSA имеет несколько участков связывания для различных типов соединений).

Метод. Солюбилизацию Rip альбумином проводили путем осаждения. Концентрированный раствор Rip в органическом растворителе добавляют при перемешивании к 3% водному раствору HSA, органический растворитель выпаривают, после чего полученную смесь фильтруют, добавляют манит (криопротектор) и лиофилизируют. После добавления растворителя (воды) к лиофилизату образуется устойчивый коллоидный раствор. Качество полученного лиофилизата оценивали, определяя содержание в нём рифапентина, размер частиц и индекс полидисперсности (PDI), а также ресуспендируемость, которая является важной характеристикой лекарственной формы, определяющей ее применимость на практике.

Размер частиц после ресуспендирования и индекс полидисперсности определяли методом фотонно-корреляционного светорассеяния. Концентрацию Rip определяли спектрофотометрически при 474 нм.

Результаты. В процессе разработки методики варьировали такие параметры, как соотношение объемов водной и органической фаз и параметры перемешивания (скорость и время), а также тип органического растворителя. В работе использовали этанол, ацетон или ацетонитрил. Показано, что растворимость Rip в этих растворителях составляет, соответственно, 5, 10 и 20 мг/мл. При этом установлено, что превышение начальной концентрации Rip в органической фазе сверх растворимости ухудшает ресуспендируемость полученных частиц.

Оптимальное соотношение водной и органической фаз составило 14:1. Концентрация рифапентина в лекарственной форме, полученной с использованием ацетонитрила, составляла 1,04 мг/мл. Лиофилизат легко ресуспендировался; размеры частиц составляли около 600 нм, индекс полидисперсности - около 0,4. Скорость перемешивания в пределах от 350 до 550 об/мин практически не влияла на качество получаемых частиц.

При увеличении количества ацетонитрила в 2 раза, частицы стали хуже ресуспендироваться, хотя растворимость рифапентина в данном опыте также выросла с 1,04 мг/мл до 2,39 мг/мл.

Вывод. Полученные результаты позволяют предположить, что использование HSA в качестве солюбилизатора является перспективным для получения растворимой формы рифапентина.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ВКЛЮЧЁННОЙ ГАДОПЕНТЕТОВОЙ КИСЛОТОЙ

Островский К.П., Седякина Н.Е., Максименко О.О., Гельперина С.Э.

ООО «Научно-производственный комплекс «Наносистема», 115193, Россия, Москва, 7-ая Кожуховская, д. 20
kostos_89@mail.ru

Ключевые слова: гадопентетовая кислота, альгинат натрия, PLGA, хитозан, желатин

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является одним из наиболее эффективных методов визуализирующей диагностики. Метод основан на измерении электромагнитного отклика резонирующих протонов в тканях организма на возбуждение их определенной последовательностью электромагнитных волн в постоянном магнитном поле. Для улучшения качества МРТ в кровяное русло перед исследованием вводят контрастные вещества, обладающие парамагнитными свойствами, в том числе хелаты гадолиния. Наиболее часто используют гадопентетовую кислоту (ГПК), представляющую собой хелатный комплекс Gd^{3+} с диэтилентриаминпентауксусной кислотой.

Недостатками ГПК являются выраженные побочные эффекты и быстрое выведение из кровяного русла (время полужизни ≈ 30 минут). Применение ГПК также ограничивается ее неэффективным проникновением через гисто-гематические барьеры (например, гематоэнцефалический барьер). В то же время известно, что использование полимерных субмикронных частиц в качестве носителей может существенно оптимизировать действие лекарственных веществ за счет изменения их биораспределения.

Целью настоящего исследования было разработать методы получения субмикронных частиц, содержащих ГПК.

Получение частиц. Для получения частиц использовали биодеградируемые полимеры: альгинат натрия (AlgNa) и сополимер молочной и гликолевой кислоты (PLGA). К водному раствору ГПК и AlgNa (водная фаза) по каплям при перемешивании добавляли раствор PLGA и Спан-80 в ацетоне (органическая фаза). Смесь перемешивали в течение суток; полученные частицы отделяли от избытка AlgNa центрифугированием с последующей фильтрацией. Варьировали соотношения водной и органической фаз, а также полимеров и ГПК. В ряде экспериментов заменяли AlgNa на хитозан или желатин. Фильтраты лиофилизировали с добавлением 1% маннита в качестве криопротектора (его добавляли только к последним 5 образцам, с чем, вероятно, связано увеличение размеров частиц).

Размеры частиц определяли методом фотонно-корреляционного светорассеяния. Содержание ГПК в частицах определяли колориметрическим методом с использованием арсеназо III, образующим комплекс с Gd^{3+}.

Результаты. Используемый метод позволил получить частицы размером от 160 до 360 нм, индекс полидисперсности составлял от 0,145 до 0,471.

Содержание ГПК в частицах изменялось пропорционально ее содержанию в реакционной смеси (Табл. 1). Концентрация AlgNa незначительно влияла на содержание ГПК. Увеличение соотношения фаз в пользу воды несколько повышало эффективность включения ГПК, тогда как при увеличении объёмной доли органической фазы с 20% до 67% она снижалась с 10,83% до 3,13%. Частицы, полученные в присутствии желатина, не уступают частицам с альгинатом по содержанию ГПК (8,93% и 8,81%, соответственно), кроме того, их легче выделять, и они лучше ресуспендируются после лиофилизации.

Таблица 1. Параметры полимерных наночастиц с включённой гадопентетовой кислотой

Соотношение водной и органической фаз (мл/мл)	Соотношение AlgNa : PLGA : ГПК (мг/мг/мг)	Содержание ГПК в частицах (масс. %)	Размеры частиц (нм)
4:1	4:1:2	10,83	160 ± 3,6
2:1	2:1:1	9,88	176 ± 2,3
1:1	2:2:1	8,81	126 ± 0,4
1:2	2:4:1	3,13	137 ± 1,4
1:1	2:1:1	10,51	305 ± 0,04
2:1	2:2:1	6,94	315 ± 13
2:1	2:1,3:1	6,27	329 ± 10
1:1	Хитозан:PLGA: ГПК = 2:2:1	4,29	342 ± 4
1:1	Желатин:PLGA:ГПК = 2:2:1	8,93	356 ± 6

Вывод. Показана возможность эффективного включения гадопентетовой кислоты (контрастного агента для МРТ-диагностики) в полимерные биодеградируемые наночастицы.

ЛАККАЗА-МЕДИАТОРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА

Отрохов Г.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН,
Россия, Москва, Ленинский проспект 33, 119071
grigoriets@mail.ru

Ключевые слова: лакказа, лакказа-медиаторный синтез, полианилин, редокс-медиатор

Полианилин (ПАНИ) является важнейшим и наиболее распространенным представителем класса электропроводящих полимеров в силу простоты получения, низкой стоимости мономера, устойчивости в условиях окружающей среды и термической стабильности. Уникальные электрические, электрохимические и оптические свойства этого материала обуславливают возможность его использования для создания, суперконденсаторов; аккумуляторов; гибких дисплеев; органических светоизлучающих диодов; химических сенсоров; покрытий защищающих от электромагнитного излучения, коррозии и электростатических зарядов.

В настоящей работе рассмотрен ферментативный синтез полианилина, как альтернативный вариант традиционному химическому методу. В качестве катализатора ферментативной реакции полимеризации анилина использовали медьсодержащую оксидазу – лакказу (КФ 1.10.3.2.) из гриба *Trametes hirsuta*, окислителем в этой реакции являлся кислород воздуха.

Однако, степень полимеризации анилина, в реакции, катализируемой только одной лакказой, оказалась относительно низкой из-за высокого потенциала окисления мономера ~ 950 мВ (отн. НВЭ). В то время как у грибных лакказ редокс-потенциал Т1-центра первичного акцептора электронов от субстрата донора составляет ~ 780 мВ для *T. hirsuta*. Решить эту проблему удалось путём внесения в реакционную среду редокс-медиатора, являющегося субстратом лакказы и способного ускорять реакцию полимеризации мономера, а также позволяющего получить ПАНИ с различной молекулярной массой и растворимостью.

Для ускорения ферментативной полимеризации анилина в данной работе была впервые использована лакказа-медиаторная система на основе октоцианомолибдата калия(4+). Лакказа катализировала окисление редокс-медиатора, окисленная форма которого октоцианомолибдат калия(5+), окисляла анилин до катион-радикала, с последующей его полимеризацией и регенерацией редокс-медиатора (рис. 1).

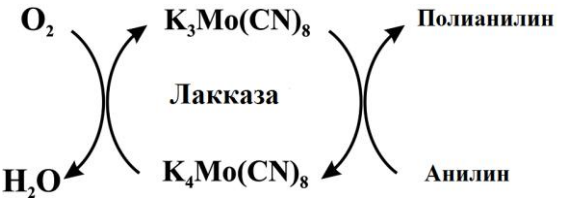


Рис.1. Лакказа-медиаторная система на основе октоцианомолибдата калия(4+)

Лаккакза-медиаторный синтез электропроводящего ПАНИ проводили на матрицах поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропан) сульфокислоты (ПАМПС) и додецилбензосульфоната натрия (ДБСNa).

Синтезированные комплексы были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, просвечивающей электронной микроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Электропроводность ПАНИ/ПАМПС комплексов составляла 0,95-1,5 мСм/см для синтеза без медиатора и 4.8 – 5,9 мСм/см для лакказа-медиаторного синтеза. Выход ПАНИ в составе комплексов ПАНИ/ПАМС, полученный с использованием только лакказы и лакказа-медиаторного метода был 61% и 78%, соответственно.

В случае, когда в качестве матрицы были использованы мицеллы ДБСNa выход ПАНИ составил 35% и 70% для каждого метода, соответственно.

Сравнение реакций окислительной полимеризации анилина с участием только одной лакказы и лакказа-медиаторной системы показало, что присутствие редокс-медиатора ускоряет полимеризации мономера. Электропроводящий полианилин полученный лакказа-медиаторным методом имеет электропроводность примерно в пять раз выше, чем в случае использование лаккза-катализируемого метода, и имеет больший выход полимера. Также MALDI-TOF исследования показали, что лаккза-медиаторный синтеза приводит к образованию ПАНИ с более высокой молекулярной массой по сравнению с лакказа-катализируемой реакцией.

Лаккказа-медиаторный метод с октоцианомолибдатом калия (4+) может использоваться для синтеза других электропроводящих полимеров, например, полипиррола или полиэтилендиокситиофена.

СТРУКТУРА- МИКРОСТРУКТУРА- СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ PFN

Павленко А.В.

Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090, Россия
tolik_260686@mail.ru

Ключевые слова: мультиферроик, керамика, модификатор

Ферониобат свинца, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), является мультиферроиком, сочетая в себе при температурах ниже (110÷130) ^{0}C сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства, и был открыт группой советских ученых под руководством Г.А. Смоленскиго в 1958 г [1]. Однако, несмотря на то, что к настоящему PFN в виде керамики достаточно хорошо изучен, в литературе часто встречаются противоречия, касающиеся его свойств, что обычно связывают с чувствительностью последних к технологии изготовления керамики. Стабилизация свойств PFN в ряде случаев достигается введением элементов, образующих при изготовлении керамики жидкую фазу, оказывающую существенное влияние на "элементарные" стадии массопереноса при синтезе, спекании, рекристаллизации объекта. Оксид марганца (IV) и карбонат лития (I) относятся к числу таких модификаторов. В связи с этим, представляется актуальным исследование влияния этих веществ на закономерности формирования структурных и диэлектрических свойств керамики PFN, в совокупности с детальным анализом микроструктуры.

Керамики чистого PFN и модифицированного сверх стехиометрии 1 мол. % MnO_2 (PFNM) и 1 мол. % Li_2CO_3 (PFNL) получали по обычной керамической технологии из твердофазносинтезированных порошков.

Рентгенографически установлено получение беспримесных продуктов, обладающих при комнатной температуре ромбоэдрической структурой с незначительно отличающимися параметрами ячейки. Введение MnO_2 и Li_2CO_3, как и ожидалось, привело к снижению температуры спекания керамик с 1100 ^{0}C (PFN) до 1060 ^{0}C(PFNM) и 1080 ^{0}C(PFNL).

При исследовании фрагментов микроструктур сколов (рисунок) и протравленных шлифов объектов выявлено, что в PFN и PFNM средний размер зерна составляет 4÷6 μm, а в PFNL - 8÷12 μm.

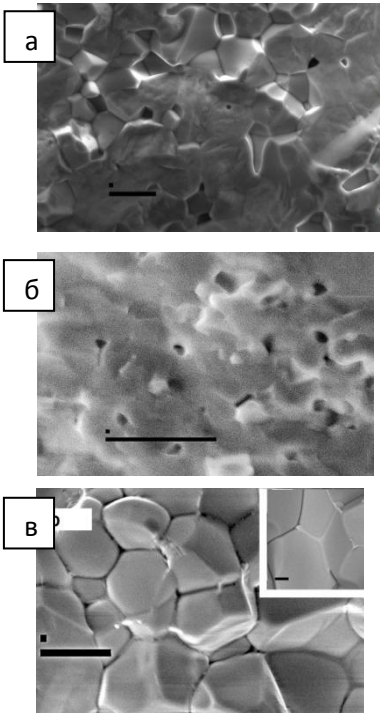


Рис. 1. Фрагменты микроструктур сколов керамик PFN (а), PFNM (б) и PFNL (в) (Маркеры на фрагментах 10 μm.)

Существенная разница во влиянии модификаторов проявилась при анализе сколов, который в PFN проходит как по зернам, так и по их границам (рис. 1, а); в PFNL разрушение осуществляется по межзёренным границам и отмечается присутствие «жидкой фазы», локализующейся между зернами в виде «прослойки» толщиной ~0.3 μm (рис. 1, в); в PFNM разрушению подвергаются преимущественно зерна (рис. 1, б). Модифицирование привело к росту удельного электрического сопротивления при комнатной температуре с $2.9\cdot10^{7}$ Ω·m, в случае PFN, до $7.2\cdot10^{9}$ Ω·m и $2.6\cdot10^{10}$ Ω·m, в случаях PFNM и PFNL. Сегнетоэлектрические (СЭ) свойства исследуемых материалов проявлялись при исследовании петель диэлектрического гистерезиса при температурах (30÷120) ^{0}C. В PFN насыщенные СЭ петли удалось получить, из-за роста проводимости керамики, только до температуры ~75°C, а в PFNM и PFNL – до (110÷120) ^{0}C, при этом их температуры Кюри, определенные из диэлектрических измерений, составляют 98 ^{0}C, 97 ^{0}C и 96 ^{0}C, соответственно. Это говорит о том, что PFNL и PFNM относятся к СЭ с размытым фазовым переходом, при этом размытие усиливается в ряду PFN→PFNL→ PFNM.

Наблюдаемые эффекты, на наш взгляд, свидетельствуют как о локализации модификаторов по границам зерен, так и об их частичном встраивании в B-позиции, что в случае с Li связано с близостью ионных радиусов его и Nb. При этом наиболее эффективным оказывается модифицирование Li (наибольшее снижение электропроводности, более высокие значения пьезохарактеристик и их воспроизводимость).

Работа выполнена при финансовой поддержке Г.К. № 16.513.11.3032

Литература

1. Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская и др. ЖТФ. В28. №10. С.2152. (1958)

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пак Д.Ю., Ваганов В.Е. Захаров В.Д.

Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,
Адрес: 600000, г. Владимир, ул. Горького, 87
dpak1992@mail.ru, vaganovv@bossmail.ru

Ключевые слова: графен, электрохимия, рамановская спектроскопия

На сегодняшний день существует несколько способов для получения графена - механические методы получения графена[1] (истирание о поверхность SiO_2), химические методы (обработка в кислотах), эпитаксиальные методы и метод термического разложения SiC. Однако эти методы не позволяют контролировать такие свойства графена как количество слоев и плотность дефектов. В связи с этим, актуальна разработка новых методов, позволяющих контролировать свойства графена на этапе его получения.

В последние годы некоторые исследователи пытались производить листы графена с использованием электрохимических методов. Они просты, экономичны, недеструктивны, экологичны, осуществляются при комнатной температуре, а так же обеспечивают контроль толщины графена посредством настройки электродного потенциала. Целью данной работы является исследование графеновых образцов, полученных электрохимическим методом в зависимости от выбранного режима. В качестве исходного материала использовался микрографит с размером частичек от 0.3 до 20 мкм, приготовленный из кристаллического графита. Электролиз проходил в растворе поваренной соли NaCl на графитовых электродах. Фотография РЭМ полученной суспензии представлена на рис. 1.

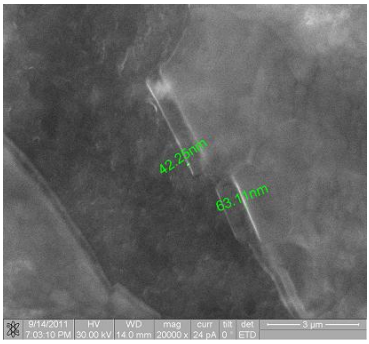


Рис. 1

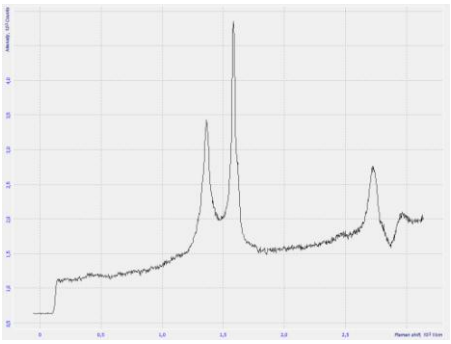


Рис. 2

Для исследования полученных образцов использовалась спектроскопия комбинационного рассеивания света. Этот метод на сегодняшний день является одним из самых мощных для исследования структуры, физических характеристик и химического состава вещества. Анализ спектров (рис. 2) показал, что данным методом был получен нанографит и соотношение ID/IG групп, показывающее плотность дефектов, равно 0.7455, что свидетельствует о наличии небольшого количества дефектов в структуре.

Анализ литературы [2] и результаты эксперимента позволяют говорить о возможности контролирования свойств графена путем варьирования параметров установки. Контроль этих свойств позволит найти применение графена в различных областях.

Литература

1. Novoselov K.S. et al. //Science. 2004. V. 306. №5696.P666
2. Murat Alanyalıoglu, Juan Jose` Segura, Judith Oro´ -Sole`, Nieves Casan˜ -Pastor «The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes» CARBON 50, 142–152, 2012

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Патапович М.П., Проценко С.В.

Белорусский государственный университет,
220030, Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4
Masha_P@tut.by, zajogin_an@mail.ru

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, сдвоенные лазерные импульсы, процессы абляции, модификация поверхности

Исследования последних лет, направленные на решение проблемы комплексного повышения эксплуатационных характеристик эндопротезов (повышение прочности, твердости, коррозионной стойкости и износоустойчивости), показали хорошие результаты в плане использования новых материалов (модифицированные сплавы титана, стали и т.д) и применения ионно-лучевых технологий для модификации поверхности изделий для биомедицинского использования. В то же применяемые ионно-лучевые технологии требуют высокой степени вакуумирования, к тому же мелкодисперсную структуру, обеспечивающую необходимые эксплуатационные характеристики изделия, можно получить только методом вакуумной плавки.

С момента появления мощных импульсных лазеров они оказались в центре внимания исследователей как источник излучения, при взаимодействии которого с поверхностью вещества возможно локальное испарение, модификацию поверхности и одновременный анализ состава образовавшейся поверхности.

Многие вопросы, возникающие при создании оптимальных условий для проведения исследований по разработке методов модификации поверхности, могут быть эффективно решены при использовании лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd^{3+} (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм.

Процессы модификации поверхности исследовалась методом многоканальной атомно-эмиссионной спектрометрии при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплавы от энергии (20-50 мДж) и временного интервала между сдвоенными импульсами в атмосфере воздуха. При использовании режима сдвоенных лазерных импульсов наблю-

даются определенные различия в испарении Al и Na. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности линий натрия и алюминия (как стандарта) от числа импульсов при различной энергии импульсов излучения (42 мДж на рис. 1а и 52 мДж на рис. 1б) при содержании Na 2.10^{-4} % в алюминиевом сплаве.

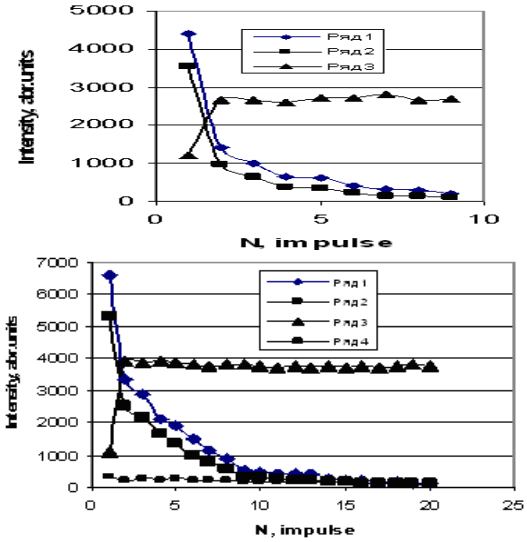


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий натрия Na I (λ= 588,95 – ряд 1), Na I (λ= 589,59 нм – ряд 2), Al III (λ= 569,65 нм – ряд 3) от номера импульса для временного интервала между импульсами 130-136 мкс и Na I (λ=588,95 нм – ряд 4) интервал 130-130 мкс при энергиях импульсов 42 мДж (а) и 52 мДж (б)

Исследование процессов эрозии и модификации поверхности натрий содержащих алюминиевых сплавов показало, что обеднение поверхности натрием при воздействии сдвоенных лазерных импульсов весьма существенно.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования показали перспективность использования сдвоенных лазерных импульсов для модификации поверхности материалов, а также для определения содержания удаляемых элементов с хорошей чувствительностью.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

Петровская С.С., Силенко П.М., Солонин Ю.М., Хижун О.Ю., Шлапак А.Н., Рагуля А.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев 03680, Украина,
sw.piotrowska@gmail.com

Ключевые слова: нитрид кремния, электронная структура, рентгеновский эмиссионный спектр, валентная зона

Нитрид кремния характеризуется уникальной комбинацией свойств, таких как высокая прочность в широком диапазоне температур, умеренная теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения, умеренно-высокий коэффициент упругости. Поэтому данный материал привлекает повышенное внимание с научной и практической точки зрения. Поскольку свойства материала существенно зависят от особенностей его электронного строения, в данной работе выполнено сравнительное исследование электронной структуры поликристаллического и наноразмерного Si_3N_4.

Исследованы L_α рентгеновские эмиссионные спектры кремния, отображающие энергетическое распределение занятых *s* и *d* состояний в валентной зоне, и K_α рентгеновские эмиссионные спектры азота, соответствующие энергетическому распределению N2*p* состояний в валентной зоне. Спектры были получены с помощью рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500.

Энергетическое перераспределение валентных электронов при переходе от поликристаллического к наноразмерному Si_3N_4 проявляется в сужении и изменении формы SiL_α- и NK_α-эмиссионных полос.

В низкоэнергетической части SiL_α-спектра нанопорошка проявляется дополнительная особенность, соответствующая группе молекулярных орбиталей с доминирующим вкладом 2s-атомных орбиталей кислорода с примесью 3*s* и 3*p* атомных орбиталей Si (рис. 1), что свидетельствует о частичном окислении наноразмерного Si_3N_4. SiL_α-спектр нанопорошка сужается в областях энергий, соответствующих взаимодействию 3*s*, 3p_σ атомных орбиталей кремния с 2p_σ атомными орбиталями азота и 3p_π атомных орбиталей кремния с 2p_π атомными орбиталями азота в крупном порошке. В эмиссионной SiL_α-полосе наноразмерного порошка в этих областях также проявится взаимодействие 3*s*, 3p_σ и 3p_π атомных орбиталей Si с 2p_σ и 2p_π атомными орбиталями кислорода.

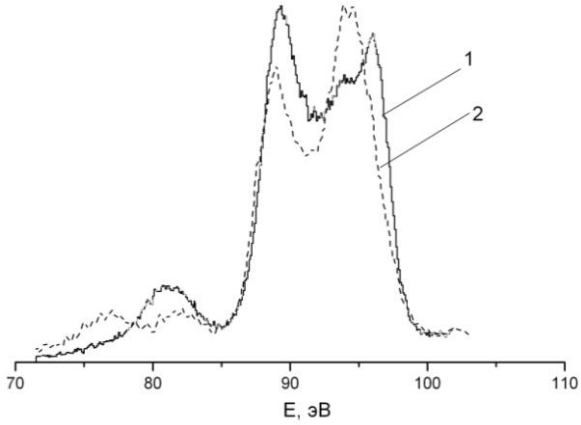


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные SiL_α-полосы нитрида кремния:
1 – поликристаллического, 2 - нанопорошка

При переходе к наноразмерному порошку возрастает вклад поверхности по сравнению с вкладом объема. Это происходит вследствие разрыва Si-N связей на поверхности частиц порошка.

Сужение главного максимума NK_α (рис. 2), отображающего несвязывающие Np состояния, свидетельствует об уменьшении взаимодействия между атомами азота и кремния.

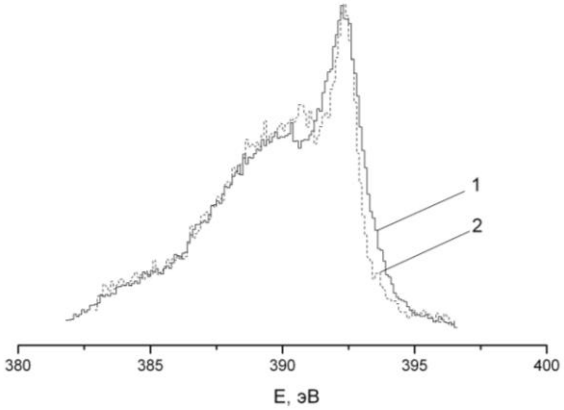


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные NK_α-полосы нитрида кремния:
1 – поликристаллического, 2 - нанопорошка

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КВАЗИНУЛЬМЕРНЫМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ НАНОСИСТЕМАМИ

Покутний С.И., Петренко С.Д., Старовойтов Д.А.
Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова
НАН Украины, бульв. Акад. Вернадского, 36
03680, ГСП, Киев – 142, Украина
ksr_x@ukr.net

Ключевые слова: межзонное поглощение, дипольное приближение, поляризационное и кулоновское взаимодействия, квантовые точки.

Развита теория межзонного поглощения света полупроводниковыми квантовыми точками в условиях, когда поляризированое взаимодействие электрона и дырки с поверхностью квантовой точки играет доминирующую роль. Показано, что край поглощения квантовой точки формируется двумя сравнительными по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона.

К настоящему времени межзонное поглощение света полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) активно изучается. В работах [1,2] и [3,4] теоретически изучалось поглощение света сферическими и несферическими полупроводниковыми КТ соответственно. При этом в [1,2], также как и в [3,4], не учитывалось влияние поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью КТ на процессы поглощения и люминесцентного света такими КТ.

Развивается теория межзонного поглощения света КТ в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью КТ играет доминирующую роль.

В рамках дипольного приближения, в котором длина поглощения велика по сравнения с радиусом КТ a, которое описывают относительную интенсивность оптических межзонных переходов в КТ с дипольно разрешенными переходами [1,2]:

Учет кулоновского и поляризационного взаимодействий электрона и дырки в гамильтониане экситона приводит к тому, что в КТ радиусом a тяжелая дырка ($(m_e/m_h)<<1$) движется в адиабатическом потенциале электрона, который хорошо описывается потенциалом трехмерного гармонического осциллятора [5].

При этом уровни энергии дырки в электронном потенциале определяются спектром осцилляторного вида (с частотой колебания дырки $\omega(S, n_e)$[5]):

$$\varpi(S,n_e)=2\left(1+\frac{2}{3}\pi^2 n_e^{\,2}\right)^{1/2}\left(\frac{m_e}{m_h}\right)^{1/2}S^{-3/2}$$

Для тех условий, в которых были выполнены эксперименты [5], с помощью расчетов получены значения квадратов интегралов перекрытия $\left(K(S,\omega)/A\right)$ для переходов дырки с эквидистантной серии уровней, идущих на нижний уровень размерного квантования электрона.

Из формулы

$$\left[K(S,\omega)/A\right]=\sum_{n_h=0}^{3}L_{n_h}(S)=7.66S^{-3/4}(1+0{,}5+9{,}4\cdot10^{-2}+1{,}0\cdot10^{-2})$$

следует, что

$L_0=7{,}66\cdot S^{-3/4}$; $L_1=0{,}5L_0$; $L_2=9{,}4\cdot10^{-2}L_0$; $L_3=10^{-2}\cdot L_0$

Из результатов, расчетов следует, что основной вклад в коэффициент поглощения света $\left(K(S,\omega)/A\right)$ КТ сульфида кадмия с радиусами *a* вносят спектральные линии дырки с квантовыми числами $\left(n_h=0;l_h=0\right)$ и $\left(n_h=1;l_h=0\right)$, обладающие максимальными силами осцилляторов переходов [5].

При этом, величины вклада высоковозбуждаемых линий дырки $\left(n_h\geq2;l_h=0\right)$ пренебрежимо малы $(\leq9\cdot10^{-2})$.

В рамках выбранной модели квазинульмерной наносистемы в области размеров КТ *a*, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхности КТ играет доминирующую роль, показано, что край поглощения КТ формируется двумя сравнимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона.

Литература

1. Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос, *ФТП*, **16**, №7: 1209 (1982).
2. Г.Б. Григорян, Э.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, *ФТП*, **32**, №6 : 1772 (1990).
3. A.L. Efros, A.V. Rodina, *Phys. Rev.*, **B47**, №10: 10005 (1993).
4. M. Nirmal, D. Norris, A.L. Efros. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, №20: 3728 (1995).
5. С.И. Покутний, *ФТП*, **40**, №2: 223 (2006)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СПЕКТРА ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОМПОЗИТАХ Cu-Nb

Полетаев Д.О., Картамышев А.И.

Научно образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета,
Россия, 308034, г. Белгород, ул. Королева, д.2-а
darken_rhal@mail.ru, firewitcher@mail.ru

Ключевые слова: EELS, ELNES, медь-ниобий, «первые принципы»

Молекулярно-динамическое моделирование эволюции межфазной границы в несмешиваемой системе медь-ниобий при отжиге, проведенное в работе [1], показало наличие механизма кластерного перемешивания компонент на межфазной границе конечной кривизны. Был отмечен переход кластеров ниобия в матрице меди в метастабильное состояние с ГЦК решёткой [1].

Экспериментально проверить наличие перехода кластеров ниобия в матрице меди в состояние с плотноупакованной ГЦК решеткой, которая когерентно сопрягается с кристаллической решеткой медной матрицы, возможно с помощью метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS). Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов является аналитическим методом, позволяющим измерять изменение кинетической энергии электронов после их взаимодействия с образцом. Применение этого метода в современных просвечивающих микроскопах позволяет получить информацию о структуре и химических связях твердого тела. Пространственное разрешение в особых случаях достигает атомных масштабов, что делает метод СХПЭЭ наиболее приемлемым для идентификации наноразмерных включений в материалах по сравнению с подобными ему методами (например, XAS) [2]. Спектр потерь энергии электронов состоит из фона и характеристических пиков, отражающих потери энергии при различного рода взаимодействиях электронного пучка с образцом. Характеристические пики, появляющиеся при возбуждении остовных электронных оболочек атомов образца, позволяют получить информацию об электронной структуре и локальном химическом окружении атома. Такие пики называют структурой потерь энергии (электронов) вблизи края ионизации (ELNES - Energy Loss Near Edge Structure). Эта структура отражает плотность незанятых электронных состояний выше уровня Ферми, и является очень чувствительной к локальному окружению и типу химической связи атомов. Фазовый переход металла из стабильного состояния с одним типом кристаллической решетки в метастабильное состояние с другим типом кристаллической решетки вызовет изменение в структуре потерь энергии электронов вблизи края ионизации. Таким образом, по изменению спектра потерь энергии электронов

можно экспериментально установить наличие перехода кластеров ниобия в матрице меди из стабильного ОЦК состояния в метастабильное ГЦК состояние.

Однако изучение фазовых переходов веществ из стабильного в метастабильное состояние зачастую экспериментально затруднено по причине отсутствия возможности получить метастабильную фазу в качестве эталонной и использовать эталонную информацию об этой фазе для идентификации данной фазы в исследуемом материале. Проблему отсутствия экспериментальной спектроскопической информации о метастабильной ГЦК фазе ниобия было решено устранить путем теоретического расчета «из первых принципов» структуры потерь энергии электронов вблизи края ионизации.

Таким образом, была поставлена задача: установить форму (вид) спектра характеристических потерь энергии электронов вблизи L_{23} края ионизации ниобия в ГЦК и ОЦК конфигурациях методом компьютерного моделирования «из первых принципов» для последующего сравнения с экспериментальным спектром потерь энергии электронов.

Задача была выполнена с использованием программного пакета Wien2k [3], который позволяет рассчитывать в рамках метода функционала электронной плотности структуру и свойства твердых тел, в том числе и структуру потерь энергии электронов вблизи края ионизации.

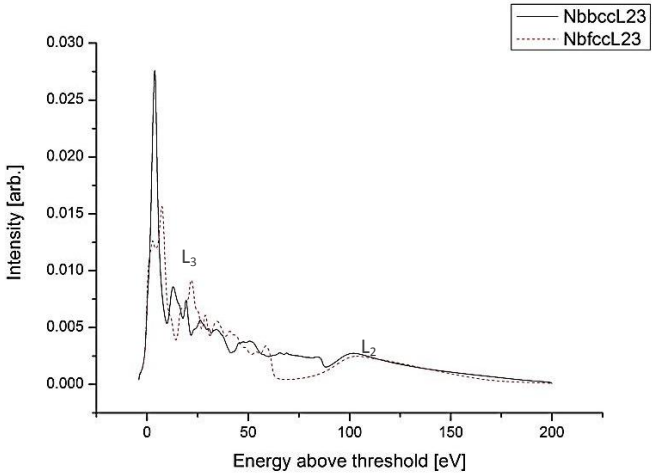


Рис. 1. L_{23} край ионизации для ОЦК и ГЦК ниобия

Точность расчета полной энергии на уровне 0.005 эВ/атом была обеспечена параметрами $RK_{max} = 7$ и 5000 k-точек в полной зоне Бриллюэна. Параметры электронного пучка: полуугол сходимости α=2 mrad, полуугол собирания β=5 mrad. По результатам моделирования были построены расчетные спектры потерь энергии электронов вблизи L_{23} края ионизации для ОЦК и ГЦК ниобия (рис.1). Спектры были подвергнуты уширению по методу Гаусса.

Из рис. 1 видно, что спектры потерь энергии электронов вблизи L_{23} края ионизации различаются для ОЦК и ГЦК ниобия. Для ГЦК ниобия наблюдается более явное разделение L_2 и L_3 краев ионизации по сравнению с ОЦК ниобием. Однако, чтобы увидеть экспериментально различия между спектрами ОЦК и ГЦК ниобия, может потребоваться хороший монохроматор электронного пучка [4].

Таким образом, сравнивая экспериментальный спектр потерь энергии электронов, снятый с исследуемой области композита Cu-Nb, с теоретически рассчитанными спектрами для ОЦК и ГЦК ниобия, можно определить наличие ГЦК фазы ниобия в медной матрице.

Литература:

1. Неласов И. В., Липницкий А. Г., Колобов Ю. Р. Молекулярно-динамическое моделирование включений ниобия в матрице меди // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2010. - Т. 76, N 10. - С.36-38. - ISSN 1028-6861
2. Egerton R.F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM // Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 016502 (25pp)
3. http://www.wien2k.at
4. Grogger W., Hofer F., Kothleitner G., Schaffer B. An Introduction to High-resolution EELS in Transmission Electron Microscopy // Top Catal (2008) 50:200-207

РАЗРАБОТКА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Полтавский А.С.

Тверской государственный университет,
170100, Россия, Тверь, Желябова, 33
poltavskiy.a.s@gmail.com

Ключевые слова: магнитоэлектрические материалы, гетероструктура, магнитострикция

Исследованы многослойные образцы магнитоэлектрических керамических гетероструктур. В качестве пьезоактивного материала были использованы пластины пьезокерамики ЦТС-46. В качестве магнитострикционного материала использовались пластины никель-цинкового феррита состава $Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$. Созданные композиционные керамические гетеросруктуры могут рассматриваться как батареи последовательно соединенных конденсаторов из пьезоэлектрической керамики. Каждый пьезоэлемент батареи механически жестко соединен с магнитострикционными ферритами, в целом, (композиционная) гетероструктура механически монолитна. В качестве материала для образования сильной механической связи и электрического контакта между слоями использовался электропроводящий эпоксидный клей.

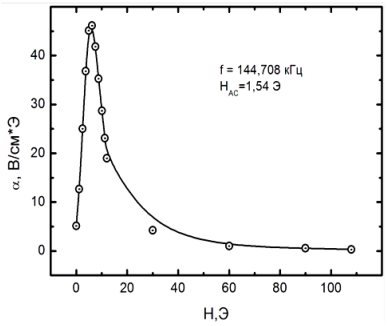


Рис. 1

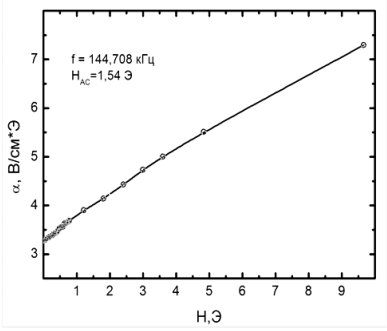


Рис. 2

При изменении магнитного поля происходят изменения размеров ферритов за счет магнитострикции, что вызывает механические воздействия на пьезоэлементы, это обуславливает возникновение разности потенциалов на каждом пьезоэлементе и суммарной разности потенциалов между верхним и нижним слоями металлизации композиционной гетероструктуры в целом.

Разработанный метод формирования гетероструктур позволяет устранить падение напряжения на диэлектрических слоях магнитострикционной

керамики, благодаря созданию проводящего слоя на поверхности пластинок ферритов.

Проведенные измерения полевых и частотных зависимостей магнитоэлектрического отклика на прямоугольных образцах многослойных керамических гетероструктур позволили рассчитать основные характеристики, необходимые для оценки их эффективности: максимальное значение коэффициента МЭ-преобразования α_E=45 В/(см·Э) (рис.1) наблюдается вблизи пьезомеханического резонанса f=144 кГц, материал находится вблизи магнитного насыщения H_{DC}=50 Э, моделирующее поле H_{AC}=1,5 Э, чувствительность по постоянному полю $3{,}5\cdot10^{-2}$ Э (рис.2), чувствительность по переменному полю $8\cdot10^{-3}$ Э, диапазон рабочих постоянных полей 0÷1200 Э, диапазон рабочих переменных полей 0÷600 Э.

Проведенные температурные измерения позволили определить верхний рабочий температурный диапазон для разрабатываемых многослойных керамических гетероструктур до 423 К.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОУГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ IN SITU

Польщиков С.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Комкова О.М., Аладышев А.М., Шевченко* В.Г., Крашенинников В.Г., Мурадян В.Е.**

**ИСПМ РАН*

***ИПХФ РАН*

Федеральное научное бюджетное учреждение Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

sid_06@bk.ru

Ключевые слова: катализ, полимеризация олефинов, наноуглеродные наполнители, композиционные материалы, полипропилен

Получены полимеризацией *in situ* и исследованы многофункциональные композиционные материалы на основе изотактического полипропилена (ИПП) и наноразмерных углеродных наполнителей, отличающихся коэффициентами формы и координационным числом углерода в полиморфе: графеновых нанопластин (ГНП), содержащих 3-5 слоев графена, фуллеренов, частиц графита с удельной поверхностью 200-400 $м^2/г$ (НГ) и средним размером 100 нм. Исследовано влияние типа катализатора (*рац*-Me_2Si(4Ph-2MeInd)$2ZrCl_2$/MAO, $TiCl_4/Et_2AlCl$), ультразвуковой обработки наполнителей при закреплении на их поверхности компонентов каталитической системы, структурных параметров наноуглеродов на характер их распределения в полимерной матрице, структуру и свойства нанокомпозитов.

Исследованы деформационно-прочностные свойства нанокомпозитов при квазистатическом растяжении. Установлено, что для композитов с ГНП характерно увеличение модуля упругости на 30-40%, сопровождающееся снижением деформационных свойств, тогда как введение НГ и фуллеренов в количестве до 3 – 4 % масс. не приводит к заметному возрастанию жесткости композитов, но при этом удлинение при разрыве близко к значениям для матричного полимера.

Для композитов ИПП/ГНП показано, что динамический модуль упругости (G') возрастает с увеличением содержания ГНП в диапазоне температур от -60^oC вплоть до температуры плавления. Максимальный усиливающий эффект ГНП во всем диапазоне температур измерения составляет около 40-50 % по сравнению с матричным полимером. Сохранение повышенных величин динамического модуля в области высоких температур позволило предположить, что введение углеродных нанонаполнителей способствует повышению теплостойкости ИПП.

Изучены процессы плавления и кристаллизации синтезированных композитов. Установлено, что для всех полученных композитов при увеличении степени наполнения температура плавления практически не меняется, возрастает скорость и температура кристаллизации.

Исследована термоокислительная деструкция композитов методом ТГА и по поглощению кислорода при давлении 300 мм рт ст. Показано, что все исследованные наноуглеродные частицы являются ингибиторами термоокислительной деструкции ИПП. Наибольшей устойчивостью к термоокислительной деструкции обладают композиты с ГНП, обработанными УЗ, и с НГ, антиоксидантные свойства этих наполнителей проявляются уже при концентрации 0.1 %об. Исследование композитов методом ТГА показало, что введение небольших количеств всех используемых в работе углеродных наполнителей приводит к увеличению термостабильности материалов. Интересно, что при достаточно большом содержании наполнителя термостабильность композитов снижается.

В диапазоне СВЧ (3.2 – 35 ГГц) проявляются существенные различия в электрофизических свойствах полученных материалов, которые позволяют судить об особенностях структуры композитов. Анализ зависимостей диэлектрической проницаемости ε’ от концентрации наполнителя показал, что эффективный коэффициент формы наноуглеродных частиц (или их агломератов) в композите уменьшается в ряду ГНП > ГНП (УЗ) > НГ > фуллерен.

Определены величины порогов перколяции в диапазоне частот 10^{-2} – 10^{7} Гц: для композитов с ГНП, не обработанными УЗ, порог протекания составляет ~1 % масс., в то время как для ГНП, подвергшихся УЗ воздействию, эта величина составляет ~ 4-5% масс. Этот факт указывает на уменьшение размера частиц наполнителя и существенно более равномерное распределение частиц в полимерной матрице вследствие предварительной УЗ обработки.

Установлено, что нанокомпозиты на основе ГНП характеризуются повышенными электродинамическими свойствами: коэффициент отражения электромагнитных волн на f=30 ГГц для композитов с содержанием наполнителя 1.1 – 4.7% об. находится в диапазоне 63-18 %.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИИ С TiO_2, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ КРЕЙЗИНГА

Полянская В.В. [*], **Волков А.В.** [**], **Москвина М.А.** [**], **Волынский А.Л.** [**]

*****Московский Педагогический Государственный Университет*
119882,Москва, Несвижский пер., 3
******Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
Химический факультет
11999, Москва, Ленинские горы
vale_88@mail.ru

Ключевые слова: крейзинг, полипропилен, нанопоры, нанокомпозиты, TiO_2

Разработка новых подходов к созданию органо-неорганических гибридных материалов − полимерных нанокомпозиций с двуокисью титана и новых методов формирования мезопористой структуры кристаллических модификаций TiO_2, представляет большой научный и практический интерес в связи с широким спектром полезных свойств и обширной областью применения таких нанообъектов (создание фотовольтаических элементов для утилизации солнечной энергии и направление, связанное с фотокатализом). Механические характеристики, свойственные конструкционным полимерным материалам, в таких системах сочетаются с выдающимися фотолитическими свойствами двуокиси титана. Настоящее исследование посвящено разработке метода получения и исследованию структуры гибридных нанокомпозиций с двуокисью титана и мезопористой TiO_2 на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга. Крейзинг – один из фундаментальных видов неупругой деформации полимеров, сопровождающийся самодиспергированием твердого полимерного материала [1]. Морфология аморфно-кристаллических полимеров, деформированных в жидкой адсорбционно-активной среде (ААС) по механизму делокализованного крейзинга, представляет собой систему взаимосвязанных крейзов шириной несколько десятков нанометров, локализованных преимущественно в межламелярных областях полимерного материала. Связь между ламелями осуществляется фибриллами (пучок вытянутых макромолекул). Диаметр фибрилл и расстояние между ними составляют ~5-10 нм.

Возникновение такой нанопористой структуры (системы связанных друг с другом взаимопроникающих пор) является основой для создания гибридных полимерных нанокомпозиций. В данной работе в качестве полимерной матрицы использовали неориентированные промышленные пленки изотактического полипропилена ($M_w=3\times10^5$, толщина 130 мкм, $T_{пл}=165^oC$). Для

осуществления деформации ПП по механизму делокализованного крейзинга полимерную пленку предварительно отжигали при 140^0C в течение 1 часа.

Новый подход заключается в проведении in situ реакции гидролитического разложения алкоголятов титана в нанопористой структуре полимерных матриц, сформированных методом крейзинга, позволяющий обойти трудности, связанные с растворимостью полимера и плохой совместимостью компонент, и создавать устойчивые полимерные композиции с нанофазой TiO_2. Морфология композиции в целом представляет собой взаимопроникающую сетку, в которой неорганический компонент (TiO_2) распределен в нанопористой структуре органической полимерной матрицы ПП. Структура и состав аморфной двуокиси титана выглядят как ансамбль наночастиц TiO_2 размером ~1 нм (20 мас.%) в рыхлой сетке оксополимеров титана (80 мас. %), содержащей ~30 мас. % боковых OC_3H_7 и OH групп, связанных с атомами титана. Обработка композиции ПП−TiO_2 растворами красителя при использовании как водной, так и гидрофобной (гептан) среды приводит к окрашиванию образца. Это свидетельствует, во-первых, о формировании открыто-пористой структуры в композиции ПП-TiO_2, которая сохраняется в процессе ее высушивания после синтеза двуокиси титана в нанопористой структуре полимерной матрицы, и, во-вторых, о своеобразном гидрофильно-гидрофобном балансе, характеризующем химический состав композиции, который является следствием присутствия в аморфной двуокиси титана как гидрофильных TiOH-групп и координационно-ненасыщенных атомов титана, так и гидрофобных $TiOC_3H_7$-групп. Гидрофильно-гидрофобный баланс аморфной двуокиси титана в нанокомпозиции ПП−TiO_2 обеспечивает значительную сорбцию молекул красителя образцом как из гидрофобной, так и из водной среды. Гидротермальная обработка (100^0C, 1 час) композиции ПП-TiO_2 (аморф.) приводит к кристаллизации TiO_2 в фазе анатаза в пористой структуре полимера с размером кристаллита порядка 5 нм.

Показано, что удаление полимерного компонента (путем выжигания) из такой композиции приводит к образованию мезопористой двуокиси титана с достаточно высокой удельной поверхностью ($S_{уд}$=140м^2/г) и кристаллизации TiO_2 в фазе анатаза (размер кристаллита порядка 10 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411) и НШ 324.2012.3.

Литература

1. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М., Физматлит. 2005.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Попов Н.А.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, д. 91
n168@mail.ru

Ключевые слова: поликристаллический алюминий, азот, эллипсометрия, ИК-спектроскопия

Впервые метод эллипсометрии был применен для изучения начальной стадии процесса взаимодействия азота с поверхностью поликристаллического алюминия. Изучение взаимодействия поверхности алюминия с газообразным азотом проводили при медленном нагреве до температуры 623°С и давлении 1,25 атм. Показана кинетика изменения эллипсометрических углов Δ и ψ в процессе нагрева в атмосфере азота. Для определения оптических параметров поверхности алюминия и образующегося на ней наноразмерного слоя в процессе азотирования, использовали метод измеренияя эллипсометрических параметров образца в двух средах с разными показателеми преломления (n_0=1,5 – в анисовом масле, n_0=1 – в воздухе), а также справочные данные. На основе полученных оптических постоянных был сделан вывод о том, что в процессе азотирования поверхности алюминия, зона реакции максимально соответствуют двухслойной модели: нижняя пассивирующая пленка оксида алюминия (n_2=1.6, k_2=0) и верхний наноразмерный слой AlN (n_1=2.1, k_1=0). Показано, что процесс образования сплошного непоглощающего слоя нитрида происходит в интервале температур 520-580°С и выше. Температура начала взаимодействия азота с алюминием и быстрый рост пленки AlN на поверхности, по-видимому, связан с превращением аморфной пленки оксида в γ-Al_2O_3, в процессе которого облегчается транспорт катионов алюминия к внешней поверхности оксида. Помимо этого, ионный радиус катиона алюминия значительно меньше ковалентного радиуса азота. Рост толщины пленки приводит к торможению процесса взаимодействия и переходу его в диффузионный режим. Максимальная толщина слоя AlN составила 32 нм. Образование нитрида на поверхности алюминия подтверждено методом ИК-спектроскопии на порошках с удельной поверхностью 6,4 $м^2/г$ в тех же экспериментальных условиях.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Потанин А.Ю.*, Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, 119049, Россия, Москва, Ленинский проект, 4
** a.potanin@inbox.ru*

Ключевые слова: СВС, композиционные материалы, механизм горения

В промышленности существует большое число узлов, которые подвергаются в процессе эксплуатации воздействию высоких температур и износу. Это, прежде всего детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров. Эффективным способом защиты поверхности ответственных узлов и механизмов является нанесение на их рабочую поверхность износостойких и одновременно жаростойких электроискровых и ионно-плазменных наноструктурных покрытий, работающих без сквозного окисления при температурах до 1500 ^{o}C. Обеспечение заданного уровня свойств может быть достигнуто путем использования нового класса СВС- композиционных материалов для нанесения покрытий высокотемпературного применения на основе боридов и силицидов молибдена, разработка которых являлась основной задачей данной работы.

В работе исследованы закономерности процесса горения реакционных смесей в системе Mo-Si-B, изучены механизмы фазо- и структурообразования продуктов синтеза, содержащих фазы MoB_2, Mo_5SiB_2, $MoSi_2$ и Mo_5Si_3. Проведены эксперименты по определению влияния начальной температуры (T_0) СВС-процесса и состава реакционных смесей на температуру ($T_г$) и скорость горения ($U_г$) (Рис. 1).

Установлено необычное для горения гетерогенных смесей явление, заключающееся в том, что для смесей определенного состава Mo-10%Si-30%B (в атомных %, состав 1) увеличение T_0 с 298 до 650 К приводит к росту $T_г$ в среднем на 250 К и $U_г$ в 2 раза. При этом дальнейшее увеличение T_o приводит к резкому снижению скорости горения, а температура горения продолжает расти. Данный эффект обусловлен изменением лимитирующей стадии процесса горения. Вероятно, происходит смена ведущей химической реакции, когда параллельные химические реакции могут переходить в последовательные и наоборот.

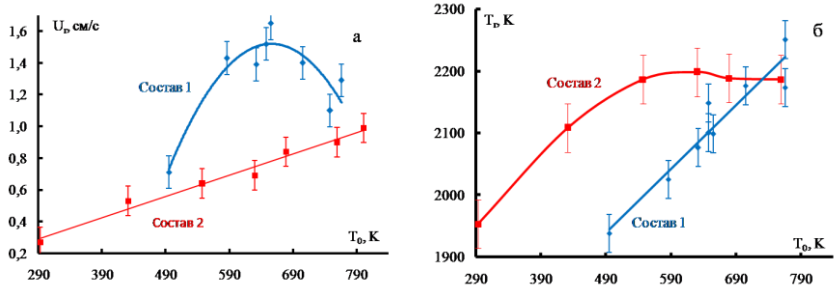


Рис. 1. Зависимости скорости (а) и температуры (б) горения реакционных смесей от начальной температуры процесса и состава смеси

Для состава Mo-40%Si-20%B (в атомных %, состав 2) увеличение T_0 с 298 до 550 К также способствует увеличению данных характеристик, а при дальнейшем увеличении T_0 до 770 К скорость горения продолжает расти, а температура горения практически не изменяется и составляет примерно 2190 К. Этот факт, по-видимому, связан с образованием жидкой фазы в данной системе за счет плавления эвтектики MoB-$MoSi_2$ ($T_{пл}$ ~ 2100 К), образующейся в системе Mo-Si-B при заданных концентрациях исходных компонентов.

Механизмы фазо- и структурообразования изучались методом динамического рентгеноструктурного анализа – TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction) с использованием линейного детектора ЛКД-41 и методом закалки фронта горения в медном клине с последующим проведением микрорентгеноспектрального анализа характерных участков фронта горения. Это позволило представить динамику превращений в волне горения. Исследование микроструктуры и элементного состава характерных участков остановленного фронта горения и компактных продуктов синтеза осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа S-3400N фирмы Hitachi High-Technologies Corporation, оснащенного рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром NORAN.

Для получения качественных электродных материалов с заданным уровнем остаточной пористости проведена оптимизация технологических параметров силового СВС-компактирования. Проведены комплексные исследования структуры и свойств компактных продуктов синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 3.30122011 от 30.12.2011 г. по теме: «Исследование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) новых жаростойких керамических материалов из многокомпонентных механически активированных (МА) систем с двумя и более ведущими химическими реакциями» в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы».

ПОЛУЧЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПАРОФАЗНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ II-VI И IV-VI

Потяк В.Ю., Юрчишин И.К., Соколов А.Л., Ткачук А.И.

Физико-химический институт Прикарпатского национального университета имени Василия Стефаника
76018, Украина, Ивано-Франковск, ул. Шевченко, 57
freik@pu.if.ua

Ключевые слова: нанокристаллы, "горячая стенка", наноструктуры.

Нанокристаллические структуры телуридов кадмия и свинца получали парофазными методами открытое испарение "горячая стенка", газодинамический поток испарением в вакууме навесок из заранее синтезированного материала. Осаждения паров соединений осуществляли на свежие сколы (111) кристаллов BaF_2. При различных температурах испарения навески $T_и$ = (650-800) °С, температуры подложек $T_п$ = (50-250) °С и времени осаждения τ = 15-60 мин. Полученные наноструктуры исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1].

Анализ результатов АСМ исследований указывает, что важными технологическими факторами, которые определяют механизм роста нанокристаллов PbTe на сколах (111) BaF_2 при осаждении паров в открытом вакууме, их топологию и размеры являются технологические факторы.

Общим признаком для выбранных нами технологических факторов выращивания наноструктур является формирование трехмерных зародышей по механизму Фольмера-Вебера. При этом доминируют структуры в виде пирамидальных трехгранных образований. Повышение температуры испарения навески $T_и$ обуславливает существенное увеличение их размеров как в вертикальном, так и латеральном направлениях. Средняя высота наноструктур изменяется от нескольких нанометров (3-4) нм при $T_и$ = 650 °С до нескольких десятков (40-60) нм при $T_и$ = 800 ° С при постоянной температуре подложки ($T_п$ = 50 ° С) и времени осаждения (τ = 30 мин). Аналогичные результаты получены и для других условий.

Повышение температуры осаждения $T_п$ и увеличение массы конденсированного вещества, в общем случае, приводит к аналогичным изменениям как и для температуры испарения: имеет место изменение топологии поверхности, формы и размеров нанокристаллов.

Образование пирамидальных образований связано как с ориентационным влиянием поверхности (ориентационный эффект), так и стремлением системы к минимуму энергии (энергетический эффект).

Наблюдаемые особенности формирования наноструктур от температуры и времени осаждения можно обосновать процессами оствальдовского созревания. При этом важным является вопрос, за счет каких механизмов оно реализуется. В нашем случае - диффузионных или образования химических

связей. Проведены расчеты зависимости отношения максимальных значений высоты и диаметра наноструктур до их средних значений и сравнение полученных результатов с данными теории [2]. Указывают на доминирование электронных процессов, связанных со скоростью образования химических связей.

Аналогичные результаты были получены для пленок.

Робота выполнена в рамках государственных программ МОН Украины (№0111U001766, №0111U004951).

Литература

1. D.M. Freik, P.M. P.M. Lytvyn, I.I. Chaviak, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, O.S. Krynytskyy The Processes of Growth of Nanoscale Structures PbTe and Ostwald Maturation // Physics and chemistry of solid state. – 2009. – V. 10, № 4. – P. 789-799.
2. W. Ostwald. “Uber die Vermeintliche isometric das raten undgelben Quecksilberxyds und die oberflachenspannung fester Korper” // Js. Physics Chemistry, 1990. – V. 34, P.495-503.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦИРКОНИЯ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Проценко З.Н., Петренко Р.С.

СумГПУ, 40002, г. Сумы, ул. Роменская 87,
emal: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

Ключевые слова: цирконий, фторидные расплавы, электролиз

Цирконий имеет важное для атомной энергетики свойство - малое сечение тепловых нейтронов, что дает возможность использовать его для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) ядерных реакторов. Теплоносителем в жидкостно-солевых реакторах четвертого поколения является расплав солей фторидов лития, натрия, циркония с добавками фторидов урана или плутония. Цирконий как конструкционный материал является важной составляющей не только тепловыделяющих элементов, а также основой широкого спектра сплавов и различных композиционных материалов. Поэтому данная тема, посвященная электровосстановлению Zr из фторидных расплавов, является весьма актуальной. Целью исследования было установление влияния параметров процесса электролиза (состава электролита, температуры, плотности тока и др.) на фазовый, элементный и гранулометрический состав порошкообразного циркония, а также термоотжига на фазовый состав продукта.

Средой для электровосстановления циркония являлась эвтектическая смесь на основе $NaF\text{-}ZrF_4$, электролиз проводили в течение 3-4 часов в режиме гальваностат в атмосфере аргона. Температуру задавали в пределах (850-1000) К, плотность катодного тока $(0{,}2 - 0{,}5) \cdot 10^4$ А/м^2, в качестве подложек (катода) применяли пластины из латуни, меди, титана, стали, а анодом служил графит. Для установления оптимального режима электролиза получения порошкообразного Zr были исследованы зависимости прироста массы Zr от плотности тока и времени электролиза. Эти зависимости имеют параболический вид, что указывает на диффузионный контроль процесса электровосстановления циркония. Очищенный от солевых примесей методом декантации в горячей воде порошкообразный осадок анализировался с помощью рентгенофазового и масс-спектрометрического анализа. После расшифровки рентгенограмм и обработки полученных данных было установлено, что основные линии на рентгенограммах соответствуют фазе циркония (рис. 1). Элементный состав исследовали с помощью масс-спектрометрического анализа. На масс-спектре (рис. 2) от порошкообразного осадка, фиксируется наличие пяти изотопов Zr с распределением изотопов близким к естественной распространенности. Примесей других металлов, не обнаружено.

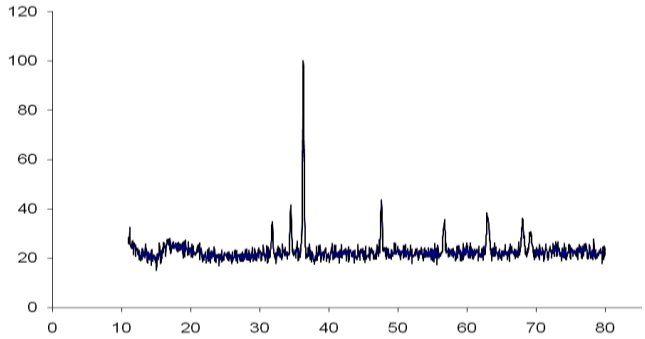


Рис. 1. Рентгенограмма от продукта электролиза

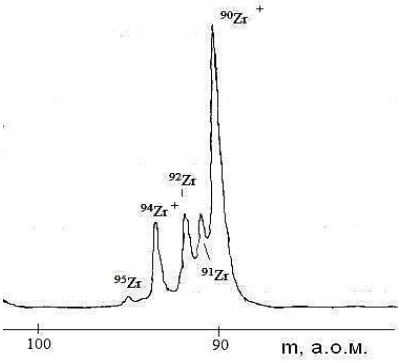


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра от продукта электролиза

Было установлено, что термоотжиг при температуре (900-1000) К в атмосфере аргона не влияет на качественный состав порошкообразного осадка.

Гранулометрический состав порошкообразного циркония исследовали с помощью растровой электронной микроскопии, а также по уширению рентгеновских линий. Размеры порошкообразных частиц изменяются от 0,1 до 20 мкм в зависимости от условий электролиза, температуры и плотности катодного тока, с увеличением которых размеры частичек уменьшаются.

Таким образом, установлены оптимальные условия электрохимического получения порошкообразного циркония их фторидных расплавов. Оптимальной считается температура, при которой не протекают вторичные процессы, которые снижают выход по току. В нашем случае можно рекомендовать температуру 850-920К. Плотность тока в незначительной степени зависит от материала подложки и имеет величину $(0{,}2 - 0{,}5) \cdot 10^4$ А/м^2 .

ВЛИЯНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ НЕЙТРОФИЛЬНЫХ ГРАНУЛОЦИТОВ

Пудовкина Е.Е.[1,2], , Горшкова Е.Н.[1], Плескова С.Н.[1,2], Маланина Н.В.[1], Михеева Э.Р.[1]

[1]Научно-образовательный цент «Физика твердотельных наноструктур», ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23;
[2]Нижегородский Государственный Технический Университет им. Р.Е. Алексеева, 603950, ГСП-41, Нижний Новгород, ул. Минина, д.24
e.n.gorshkova@gmail.ru

Ключевые слова: флюоресцентые наночастицы, нейтрофильные гранулоциты, LD_{50}

Целью данной работы было определение LD_{50} флюоресцентных наноматериалов. Для определения использовались нейтрофильные гранулоциты (НГ). В работе оценивалась токсичность следующих типов наноматериалов: квантовые точки различного состава (CdSe/ZnS, покрытых меркаптопропионовой кислотой (КТ-МПК), (CdSe/CdZnS)ZnS-polyT (КТ-polyT), CdSeCdSZnS/polyT/SiO_2-NH_2 (КТ-NH_2)) и наночастицы (НЧ) на основе ортофосфатов, легированные катионами эрбия и иттербия $Ca_9Er_{0,14310}Yb_{0,8569}(PO_4)_7$ (НЧ-1) и $Ca_9Er_{0,0909}Yb_{0,90909}(PO_4)_7$ (НЧ-2).

Квантовые точки (КТ) – флюоресцирующие нанокристаллы, созданные на основе полупроводников. Благодаря эффекту размерного квантования, КТ фотостабильны, имеют широкий спектр поглощения, узкий и симметричный спектр эмиссии. Наличие уникальных свойств КТ делает их перспективными для использования в медицине в качестве флуоресцентных меток, а также в получении многоцветных изображений биологических объектов. Однако быстро накапливаются сведения об их высокой токсичности, вследствие чего использование КТ в системах *in vivo* невозможно. Нанокристаллические материалы на основе ортофосфатов, легированных катионами эрбия и иттербия, обладают хорошими люминесцентными характеристиками, и в их состав входят вещества, которые являются неотъемлемыми составляющими живых систем, поэтому их можно считать перспективными для биоимиджинга. Тем не менее, прежде чем вводить их в биологическую и медицинскую практику, необходимо определить степень их токсического влияния на биологические объекты.

Проведенный нами тест на выживаемость клеток основан на способности красителя пропидиума йодида (PI) проникать в погибшие клетки через поврежденную мембрану и связываться с ДНК, в результате чего ядра клеток

окрашиваются. Флуоресценция образовавшегося комплекса PI с ДНК регистрировалась в красной области спектра с использованием светофильтра.

НГ для исследований выделялись из гепаринизированной венозной крови здоровых доноров на двойном градиенте фиколл-урографина. НГ ($2 \cdot 10^6$ клеток/мл) инкубировались при 37°С в течение 30 мин для спонтанной адгезии клеток к подложке. Затем к клеткам вносили наноматериалы, взятые в различных концентрациях, и инкубировали при 37°С в течение получаса. Фиксированные клетки окрашивали рабочим раствором PI, приготовленным *ex tempore*, в течение 30 сек (конечная концентрация 10^{-5} мг/мл). Препараты микроскопировали на флуоресцентном микроскопе Olympus IX71, используя для возбуждения красителя галогеновую лампу. В каждой чашке подсчитывали 100 клеток, среди которых определялся процент погибших.

Таблица 1. Значения LD_{50} для различных типов наноматериалов

Тип наночастиц	КТ-NH_2	КТ-МПК	КТ-PolyT	НЧ-1	НЧ-2
Значение LD_{50}, мг/мл	16,5	0,025	0,04	0,275	0,031

Из полученных данных видно, что токсичность квантовых точек CdSeCdSZnS/polyT/SiO_2-NH_2 по сравнению с другими типами нанокристаллов на нейтрофилы значительно ниже. Основными механизмами токсичности считаются образование активных форм кислорода, возникающее вследствие фотоактивации наночастиц и высвобождение токсичных химических элементов их кора (в случае КТ). Более высокое значение LD_{50} КТ-NH_2 может быть связано с более сложной структурой функционального покрытия. Также из полученных данных видно, что для изученных наноразмерных легированных ортофосфатов показатель токсичности также достаточно высок. Можно предположить, что на токсические свойства данного материала влияет не только состав, но и структура и размер.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-04-97036-р_поволжье_а.

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИИ НАНООКСИДА ЦИРКОНИЯ

Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г., Арефьев И.Г.

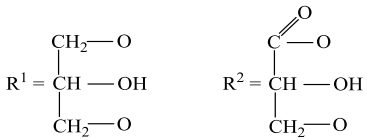
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620041, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22
puzyrev@ios.uran.ru, yatluk@ios.uran.ru

Ключевые слова: оксид циркония, нанопорошки, агрегация

Диоксид циркония используется для формирования кислородпроводящего твердого электролита в различных высокотемпературных электрохимических устройствах. При этом наиболее благоприятной формой оксида для получения высококачественной керамики является наноразмерные частицы. Существует значительное количество методов получения нанопорошков диоксида циркония: метод лазерного испарения-конденсации; осаждение из растворов органических (в основном, алкоксиды) или неорганических (соли) соединений гидроксида циркония с последующим прокаливанием и др. Вследствие высокой удельной площади поверхности, нанопорошки имеют тенденцию к агрегации, при этом могут образовываться достаточно прочные связи между наночастицами. Уменьшению размеров агрегатов наночастиц способствует размалывание нанопорошков на шаровой мельнице в суспензии с применением дисперсантов, обволакивающих наночастицы, снижающих поверхностное натяжение и вызывающих отталкивание наночастиц. В настоящей работе проведено изучение агрегации нанопорошка диоксида циркония, синтезированного через гели глицеролатов циркония [1]. Изучение размеров проводили на приборе Horiba LA-950 методом статического рассеяния лазерного света. Микрофотографии получены на электронном сканирующем микроскопе LEO 982. Площадь поверхности нанопорошков определяли адсорбцией азота по методу БЭТ на приборе TriStar 3000 V.6.03A.

Исследуемый нанопорошок ZrO_2 получен при использовании в качестве предшественника геля глицеролата цирконила, синтезированного путем нагревания водно-глицеринового раствора нитрата цирконила с гелеобразованием и окислением глицерина:

$$ZrO(NO_3)_2 + nHOCH_2CH(OH)CH_2OH \longrightarrow ZrO(R^1)_m(R^2)_{(n-m)}(NO_3)_{(2-2n)} + 2nNO_2\uparrow$$



Удельная площадь поверхности нанопорошка составляла S=23.5 $м^2/г$, средний диаметр наночастиц, полученный с использованием микроскопии (рис. 1) D=30 нм.

На рис. 2 представлены результаты определения размеров агрегатов наночастиц в водной суспензии без какой-либо обработки, при воздействии ультразвука и с добавлением дисперсанта – полиакрилата аммония.

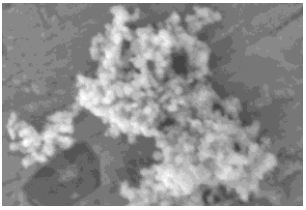


Рис. 1. Микрофотография исследуемого нанопорошка ZrO_2

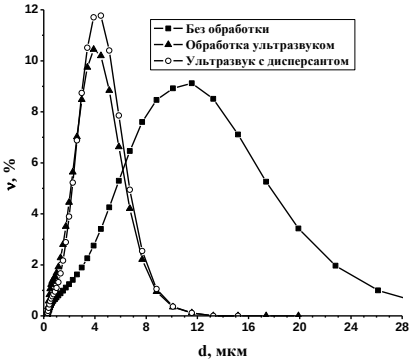


Рис. 2. Кривые распределения (гистограммы) по размерам агрегатов наночастиц ZrO_2 в 1% водной суспензии

Видно, что исходный нанопорошок в суспензии сильно агрегирован и характеризуется широким распределением по размерам, средний размер агрегатов составляет 8.9 мкм. Частично разбить агрегаты удается благодаря ультразвуковой обработке, при этом средний размер агрегатов составляет 3.6 мкм. Дополнительное использование добавки дисперсанта – аммонийной соли полиакриловой кислоты (ММ=4000 кДа) – позволяет снизить средний размер агрегатов до 3.3 мкм. Таким образом, уменьшить агрегацию наночастиц возможно при использовании ультразвука и стабилизации дисперсантами.

Литература

1. Пузырев И.С., Алябышев А.В., Липилин А.С., Иванов В.В., Ятлук Ю.Г. Синтез полиолатов цирконила с их последующим превращением в наноразмерный диоксид циркония // Изв. АН. Сер. хим., 2009. № 6. С. 1078-1085.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН № 12-П-234-2003.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Пыхтин А.А., Кандырин Л.Б.

Московский Государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ) имени М.В. Ломоносова,
119571 Москва, проспект Вернадского, 86
Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
berserkTM@mail.ru, kandyrin@mitht.ru

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, ударная вязкость, модуль упругости при сжатии, прочность при сжатии, красящая способность, оптическая плотность, углеродные нанотрубки

В последнее время все более пристальное внимание привлекают исследования в области наноматериалов и нанотехнологий. Использование наноматериалов приобретает грандиозные перспективы не только в силу уникальной, невиданной ранее возможности миниатюризации устройств, но и из-за их фундаментального отличия от обычных материалов и приобретения новых свойств, в том числе возникновения квантовых и туннельных эффектов, а также из-за высочайшей площади поверхности, избыточной поверхностной энергии и реакционной способности наночастиц.

В последнее время все большее применение находят полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров. Достоинствами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к большинству наполнителей, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка и проч. Улучшение свойств достигается путем воздействия на состав и фазовую структуру композиций. При этом меняются как основа композиций, так и модификаторы, в качестве которых используются эфиры ортокремневых кислот и, в последнее время, нанотрубки и ультрадисперсная сажа. Изменение физико-механических, реологических и оптических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидного олигомера и систем, в которых в роли матрицы выступали низкомолекулярные жидкости (НМЖ) или полиэфирный олигомер обусловлено соотношением количества молекул жидкой среды в системе, к количеству этих молекул адсорбированных на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ). Исходя из модели, в которой было рассчитано соотношение количества молекул растворителя к количеству УНТ, было установлено, что практически все изменения свойств систем, наблюдаются при толщине адсорбционного слоя равного 1 молекуле. При уменьшении числа молекул, окружающих частицу, адсорбци-

онный слой формируется не полностью, что приводит к агломерации частиц и изменению свойств композиций.

Объектами исследований были выбраны дисперсии УНТ в полярных и неполярных жидкостях: (гептан, глицерин, вода, вазелиновое масло, эпоксидный олигомер ЭД-20). Исследование вязкости, физико-механических и оптических свойств данных систем дало возможность получить следующие результаты:

Методом колориметрии показано, что оптическая плотность всех исследованных систем (в области очень малых концентраций УНТ пропорциональна концентрации частиц, поглощающих свет. После достижения постоянного значения оптической плотности число образований, поглощающих свет, уже не увеличивается, а увеличиваются лишь их размеры. Методом спектра мутности установлено, что размер частиц, поглощающих свет, составляет 90-160 нм.

При введении УНТ в вазелиновое масло также в области очень малых концентраций наблюдается экстремальное падение вязкости. При введении УНТ в глицерин и в ЭД-20 наблюдается схожий эффект но при концентрациях в 6-8 раз больших, чем в вазелиновом масле.

При исследовании физико-механических характеристик отвержденных композиций на основе эпоксидного олигомера и УНТ (модуль при сжатии, прочность при сжатии и ударная вязкость), было установлено, что концентрационная зависимость этих характеристик, выражается кривой с резким экстремумом, причем значения в максимуме на 45–150% превосходят значения, характерные для чистого эпоксидного олигомера и соответствуют концентрации УНТ, составляющей доли процента.

НАНООСТРОВКОВЫЕ PbSe ПЛЕНКИ

Рабинович О.И.

НИТУ «Московский институт стали и сплавов»
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, olegr@misis.ru

Ключевые слова: наноплёнки, селенид свинца, квантовые точки

Структуры с самоорганизованными квантово-размерными точками (КТ) на основе селенида свинца имеют перспективу практического использования для высокоэффективных светоизлучающих диодов, лазеров, работающих в ИК-диапазоне [1, 2]. Это подтверждается и обширными исследованиями, которые ведутся на протяжении последнего десятилетия и ориентированы на создание новых технологий направленного синтеза наноплёнок, в том числе и с самоорганизованными КТ на основе PbSe [3-5].

Наноплёнки на основе PbSe получают различными методами: молекулярно-лучевая эпитаксия, газофазная эпитаксия, жидкофазная эпитаксия из раствора – расплава, электроосаждение из химических растворов, коллоидный синтез [3-5]. Нанoостровковые плёнки были выращены инконгруэнтным испарением пленочной структуры заданного состава в области первичной кристаллизации промежуточной фазы. Физико-химические процессы, лежащие в основе этого метода, близки к методу жидкофазной эпитаксии, но отличаются технологией создания концентрационного насыщения раствора - расплава в зоне роста. Так в методе инконгруэнтного испарения концентрационное насыщение создается в изотермических условиях, посредством контролируемого испарения легколетучего компонента из объема жидкой пленки заданного состава, приводящего к смещению фазовых равновесий в области первичной кристаллизации соединения. При этом рост островковой фазы происходит в соответствии с фазовыми равновесиями, протекающими в системе, где формируется промежуточная фаза. Островковые пленки получали по методике подробно изложенной в работе [5]. В качестве подложек использовали кремниевые монокристаллические пластины марки КДБ-10 с ориентацией рабочей поверхности (111). Пленки осаждали на поверхность пластин при температуре 150 ^{0}C методом взрывного испарения предварительно синтезированных сплавов $Pb_{1-x}Se_x$. Для эксперимента были подготовлены 4 группы образцов с пленками различного состава, охватывающих область первичной кристаллизации соединения (линия АМЕ рис.1): I - 0.7, II - 0.71, III – 0.72 и IV - 0,75 ат. долей Se. В соответствии с диаграммой состояния системы Pb-Se, выше упомянутым составам пленок соответствуют следующие значения температур начала первичной кристаллизации соединения 766, 750, 730 и 690 ^{0}C (рис. 1). Толщина пленок на всех экспериментальных структурах составляла 0.15-0.2 мкм, что позволяет получить при инконгруэнтном испарении островковые структуры с характеристическими размерами островков в диапазоне 10-30 нм

достаточном для проявления квантово-размерных эффектов на селениде свинца. Толщина исходных пленок измерялась на интерферометре Линника.

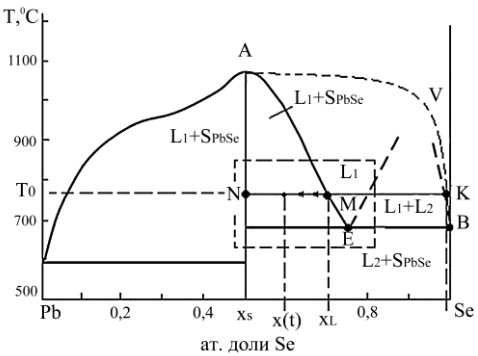


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pb-Se

Анализ топограмм поверхности образцов всех партий полученных АСМ показывает, что распределение островков по характеристическим размерам носит двухмодальный характер. На рисунках 2а, 3а приведены топографии поверхности образцов I и II групп. Картина топограмм аналогична и в других партиях образцов. Усредненные значения плотности островковых образований по всем экспериментальным образцам каждой партии приведены в таблице, там же приведены усредненные значения характеристических размеров островков полученные из анализа профилограмм и кривых распределения островковых образований по высоте и диаметру основания (рис. 2, 3 б г).

Номер партии образцов	Поверхностная плотность N_S, см$^{-2}$		Высота островков H, нм		Диаметр D, нм	
	Островки 1 моды	Островки 2 моды	Островки 1 моды	Островки 2 моды	Островки 1 моды	Островки 2 моды
I	$2.5\cdot10^{12}$	$2.6\cdot10^{11}$	4	11	~(10-20)	~(40-60)
II	$3.0\cdot10^{12}$	$2.5\cdot10^{11}$	4	11		
III	$3.8\cdot10^{12}$	$2.3\cdot10^{11}$	5	12		
IV	$5.0\cdot10^{12}$	$2\cdot10^{11}$	6	14		

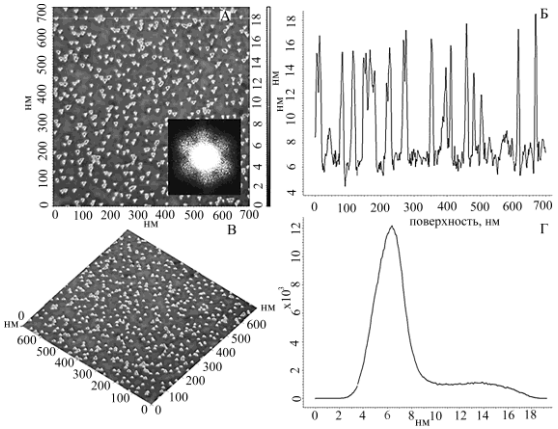


Рис. 2. АСМ- изображения поверхности островковой пленки селенида свинца на поверхности окисленного кремния, после инконгруэнтного испарения пленки состава $Pb_{0.25}Se_{0.75}$ при давлении аргона 30 кПа и температуре 690 ^{0}C: а - топография поверхности образца; в - 3D изображение поверхности; б - профилограмма поверхности образца по линии АСМ изображения приведенного на топограмме (позиция а); г – распределение островков по высоте

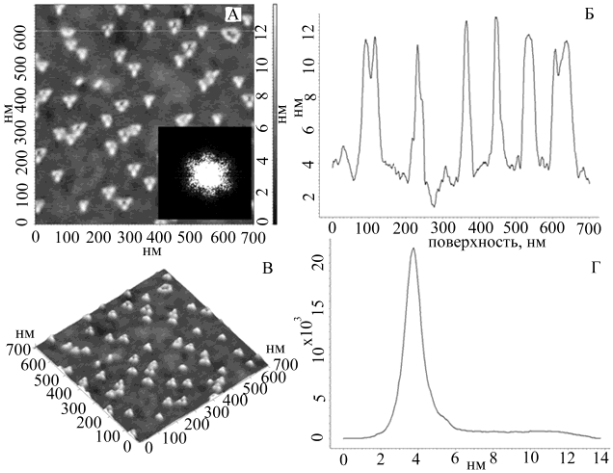


Рис. 3. АСМ- изображения поверхности островковой пленки селенида свинца на поверхности окисленного кремния, после инконгруэнтного испарения пленки состава $Pb_{0.3}Se_{0.7}$ при давлении аргона 30 кПа и температуре 766 ^{0}C: а - топография поверхности образца; в - 3D изображение поверхности; б - профилограмма поверхности образца по линии АСМ изображения приведенного на топограмме (позиция а); г – распределение островков по высоте

Установлено, что рост и распределение островков в плёнках носит ориентированный характер. Островки имеют вид трехгранных пирамид, причем пространственно ориентированных по отношению друг другу. Можно предположить, что кристаллиты островковой фазы ориентированны в кристаллографическом направлении (111). В пользу данного предположения свидетельствуют Фурье образы поверхности экспериментальных структур, полученные из анализа топограмм с использованием программного приложения «Nova» (рис. 2а, 3а, вставки). Анализ результатов также позволяет сделать заключение о том, что увеличение температуры процесса испарения приводит к уменьшению плотности островковых образований, а уменьшение - к повышению.

Литература

1. Schwarzl T. et al. Emission properties of 6.7 μm continuous-wave PbSe-based vertical-emitting microcavity lasers operating up to 100 K // Appl. Phys. Lett. 2005. № 86. P. 031102.
2. Harbold, J.M., Wise, F.W. Photoluminescence spectroscopy of PbSe nanocrystals // Phys. Rev. B. 2007. № 76. P. 125304.
3. Pinczolits M., Sprinrlzols G., Bruse G. Molecular besin epitaxy of highly ficoted self-assemled IV-VI quantum dots with bimodal size distributions // J. Cryst Growth. 1999. № 201-202. P. 1126.
4. Huang X. L. et al Growth of self-assembled PbSe quantum-dots on GaSb (100) by liquid phase epitaxy // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. № 35. P. 3091.
5. Kotchi K.P., Castanet R., Mathieus J.C. Etude thermodinamiqque du systeme plomb-Selenium par Calorimetue // Thermodinamica Acta. 1984. v.76. № 3. P. 311.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА АЛЮМИНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕДИ ПОСЛЕ НАПЫЛЕНИЯ, НАГРЕВА И ПРОКАТКИ

Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Щетинин И.В., Горшенков М.В.

НИТУ «МИСиС», Москва, Ленинский пр-т, д.4
radjuk@rambler.ru

Ключевые слова: алюминиевое покрытие на меди, диффузионный слой, микроструктура, химический состав, микротвердость

При горячей прокатке меди, которая проводится при 900^0C и ниже, имеет место интенсивное образование окалины, что приводит к большим потерям металла. Для защиты меди от окалины использовали напыление алюминиевого покрытия методом электродуговой металлизации.

На прямоугольные образцы из меди М1 размерами 16,9–18,1 х 23,2–26,1 х 47,3–48,1 мм с помощью металлизатора ЭМ-14М из проволоки алюминиевого сплава АД1 с двух сторон наносили покрытие толщиной до 150 мкм. После нагрева на воздухе в электропечи сопротивления СНОЛ (при 880–900^0C, 1 ч) их прокатывали на лабораторном стане дуо 150. Образцы были прокатаны за 3 прохода, с подогревом после каждого прохода до искомой температуры, на толщину 8,1 мм с общим обжатием 53,7%.

При нагреве образцов в результате протекания процессов диффузии образовывался Cu–Al диффузионный слой, как со стороны покрытия, так и со стороны основы.

Микроструктуру диффузионного слоя исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV и оптическом металлографическом микроскопе AXIOVERT 40 MAT. Химический состав диффузионного слоя определяли в результате микрорентгеноспектрального анализа на приставке INCA SDD X-MAX к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV. Фазовый состав диффузионного слоя определяли на основании химического состава и диаграммы состояния Cu–Al. Микротвердость структурных составляющих диффузионного слоя определяли на микротвердомере HVS.

Были получены следующие результаты.

Между медью и алюминием после напыления образуется переходный слой толщиной ~1–2 мкм.

После нагрева отмечены 4 зоны диффузионного слоя со стороны меди (рис.1). Согласно спектрам, зона с содержанием Al~33% и Cu~65% по диаграмме состояния Cu–Al состоит преимущественно из фазы Cu_9Al_4. В направлении от Al к Cu содержание Al в диффузионном слое уменьшается.

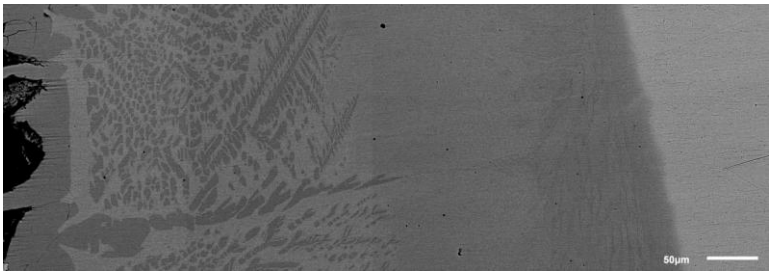


Рис. 1. Структура диффузионного слоя после термообработки

Средние значения микротвердости по зонам диффузионного слоя в направлении от поверхности к меди составили: 1 – 600 кг/мм^2, 2 – 450 кг/мм^2, 3 – 300 кг/мм^2, 4 – 190 кг/мм^2, 5 (медь) – 70 кг/мм^2.

Структура диффузионного слоя после нагрева и 1-го прохода близка к структуре после нагрева. Структура диффузионного слоя после 2-го прохода занимает промежуточное положение между структурами после 1-го и 3-го проходов. После 3-го прохода наблюдается практически однородный диффузионный слой с содержанием Al не более 20%.

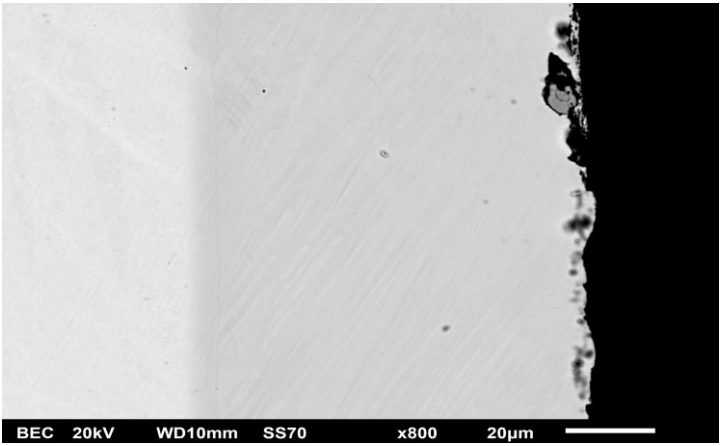


Рис. 2. Структура диффузионного слоя после окончания прокатки

Средняя микротвердость диффузионного слоя составила 620 кг/мм^2, а меди – 86 кг/мм^2.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНАМИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПУЛТРУЗИИ

Рапохина С.С., Семенов Б.И.

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (МГТУ),
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5
rapokhina@gmail.com, semenovbi@bmstu.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, стержни, эффект раздутия

В настоящее время сформировались два подхода к проектированию материалов: направление, использующее традиционный прямой информационный поток и новое направление, опирающееся на обратный информационный поток. Новая парадигма конструирования материалов сфокусирована на описании новых предсказанных аналитически материалов и микроструктур, которые удовлетворяют набору эксплуатационных критериев.

В традиционном подходе расчетчик использует лишь средние значения свойств для выбора типа жгута, марки и поставщика волокон, не учитывая коэффициент вариации. Для работы по схеме обратного информационного потока представляемая изготовителем информация по каждой используемой партии волокон должна быть дополнена соответствующей статистической информацией входного контроля партии материала и моделями анализируемых свойств на уровне филамента и на уровне жгута. На основе модели Вейбулла формируется база знаний, пригодная для моделирования прочности пучка волокон, являющегося основой представительного объема однонаправленного элемента КМ.

Изучаемый в работе процесс изготовления стержней диаметром около 1,0 мм методом пултрузии нити из углеродных волокон с использованием аппрета из винилового спирта в качестве промежуточной (технологической) матрицы однонаправленного КМ открывают дополнительные возможности для интеллектуализации этой важнейшей стадии процесса получения КМ. Жидкофазная пропитка нити, контролируемое устранение избытка жидкой фазы и управляемое отверждение аппрета позволяют добиваться параллельности и равноудаленности волокон в пучке при объемном наполнении стержня волокном, превышающем 75%.

В рамках проводимого исследования методом пултрузии была изготовлена партия углеродных стержней из нити Toho Tenax HTA 5131. Задача исследования – оценить эффективность работы формообразующих устройств установки.

Для каждого стержня в программе ImageExpert Pro 3 производилось измерение диаметра, на основании которых определялся разброс величины

диаметра и среднее значение. Результаты измерений свидетельствуют о существовании эффекта раздутия стержня.

Эффект раздутия отражает влияние реологических факторов, прежде всего вязкости жидкой среды на гидродинамику вытекающей струи. Армированная волокнами площадь стержня и площадь дефектов раздутия определены прямым измерением с помощью программ количественного анализа изображений структур. Оценив площади неармированных участков в сечениях стержня, и установив, что этот эффект проявляется постоянно, можно говорить о недостаточной управляемости и о неиспользованном потенциале процесса монолитизации на ROD-линии.

Наполнение струи вязкой жидкости твердыми волокнами, способными свободно перемещаться в радиальных направлениях, не изменяет общей картины истечения вязкой жидкости. В результате в перемещаемом объеме твердожидкой среды развивается и достигает высокой степени завершенности процесс перераспределения и структурирования жидкой составляющей суспензии. Там, где процесс раздутия вязкой среды приводит к образованию протяженных неармированных участков формируемого стержня, можно говорить о росте новых армирующих элементов стержневого или пленочного типа из полимера ПВС.

Были проведены механические испытания на растяжение стержней, и все диаграммы деформирования имеют сходный вид. Характер разрушения стержней также подобен и типичен для пучков волокон, слабо взаимодействующих по боковым поверхностям. Таким образом, на выходе ROD-линии формируется стержень из гибридного композиционного материала.

Появление участка «квазипластичности» на кривой деформирования в зависимости от уровня напряжений, при которых развивается процесс дробления хрупкого компонента, может привести к уменьшению планируемой работы разрушения пучка волокон при растяжении стержня, а случайные колебания объемной доли углеродных филаментов, вызываемые раздутием струи, могут существенно влиять на прочность и жесткость стержня. Стержень может быть дополнительно поражен порами и внутренними трещинами.

Экспериментально установленные значения прочности армированных участков при этом линейно растут с ростом объемной доли наполнителя, подчиняясь правилу аддитивности, а представленные среднее значение прочности и коэффициент ее вариации – это следствие отсутствия контроля за локальным объемным наполнением стержня углеродом.

УДЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА НАПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ – ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

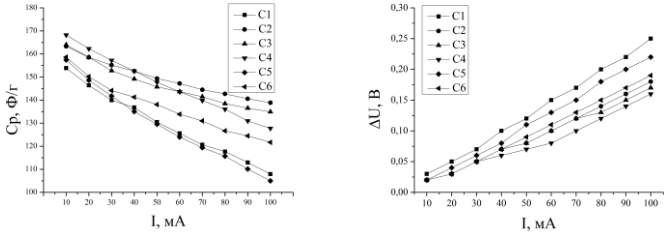
Рево С.Л.[1], Будзуляк И.М.[2], Кузишин М.М.[2] Рачий Б.И.[2]

[1]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, ГСП, Украина
1revo@univ.kiev.ua
[2]Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаныка, ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина
[2]ivan-budzulyak@rambler.ru, [2]kuzyshyn.myroslav@gmail.com, [2]bogdan_rachiy@ukr.net

Ключевые слова: композит, терморасширенный графит, нанопористый углеродный материал

Нанопористые углеродные материалы (НУМ) в зависимости от способа получения, вида исходного сырья, а также дальнейшей химической и термической модификации обладают разными структурными характеристиками. НУМ с высокой удельной поверхностью, соответственным распределением пор за размером к разным электролитам и химической стойкостью находят свое практическое применение в электрохимических конденсаторах (ЭК). Плотность энергии ЭК зависит от сопротивления НУМ. Для увеличения проводимости используют композитные материалы (КМ) на основе НУМ и терморасширенного графита (ТРГ). ТРГ получают методом термического разложения соединений интеркалированого графита [1]. Образцы ТРГ имеют низкое сопротивление, что делает возможным использовать их в качестве электропроводных наполнителей для формирования электродов ЭК.

Целью работы было выявить влияния размера частиц ТРГ на удельные энергетические характеристики композита НУМ-ТРГ.



а) б)

Рис. 1. Зависимость удельной емкости КМ (а) и прыжка потенциала ЭК (б) от тока разряда

КМ был получен путем тщательного перемешивания НУМ и ТРГ в соотношение 85:15. С данного композита формировались электроды ЭК. В качестве электролита использовался 30% водный раствор КОН.

За результатами гальваностатических исследований получена зависимость удельной емкости КМ от величины тока разряда (рис. 1, а). Для всех образцов емкость монотонно падает с увеличением тока. Даная зависимость характерная для большинства реальных конденсаторов. В углеродных материалах это, как правило, вызвано возрастанием сопротивления в связи с наличием микропор на поверхности материала, которые ограничивают доступ ионам электролита к внутренней поверхности. Максимальный разрядный ток не превышал 100 мА, поскольку дальнейшие его возрастание приводит к прыжку напряжения более 20%. Наибольший спад емкости наблюдается для образцов С1, С5 и С6, который составляет 30, 35 та 20% соответственно. Для этих образцов уменьшения удельной емкости, а также возрастания сопротивления (рис. 1, б) вызвано тем, что ТРГ с размером частиц меньше 60 мкм и больше 200 мкм не обеспечивает большую контактную поверхность между частицами НУМ. Кроме того, для последних двух уменьшения емкости вызвано увеличением расстояния между частицами НУМ. Большой стойкостью в диапазоне токов 10-100 мА обладает композит С2, падение удельной емкости которого 15%. Наилучшие энергетические характеристики показал образец С4 при токе разряда 20 мА (табл. 1).

Таблица 1. Параметры композита на основе НУМ и ТРГ

Образец	*d*, мкм	*R*, мОм	C_p, Ф/г	Образец	*d*, мкм	*R*, мОм	C_p, Ф/г
С1	<60	2,4	154	С4	160-200	1,4	168
С2	60-100	1,6	163	С5	200-315	2,2	157
С3	100-160	1,6	163	С6	>315	1,8	157

В работе представлены исследования КМ, который использовался в качестве электродов ЭК с разным размером частиц ТРГ. Использование ТРГ приводить к увеличению концентрации свободных носителей заряда, за счет чего возрастает удельная емкость и уменьшается внутренние сопротивление композита НУМ-ТРГ. КМ с размером частиц ТРГ 100-200 мкм показал максимальные удельные энергетические характеристики, поскольку размеры частиц НУМ сопоставимы с размерами ТРГ.

Литература

1. С.Л. Рево, Ф.В. Лозовый, К.О. Иваненко, Т.Г. Авраменко. Влияния условий формирования композитных смесей полимер-углерод на их электросопротивление // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.11, № 4. – 2010. – С. 1029-1033.

СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА РОДИРОВАНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО «ЖЕЛТУЮ» СОЛЬ РОДИЯ

Ревун В.И., Чернышова О.В.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, проспект Вернадского 86.
nechaeva_mi@mail.ru; oxcher@mail.ru

Ключевые слова: электролит родирования, «желтая» соль родия

Родиевые покрытия, обладающие большим набором уникальных свойств, широко используются в различных отраслях промышленности, а также при изготовлении предметов искусства. Уникальность свойств родиевых покрытий стала известна еще в прошлом столетии и, не смотря на высокую стоимость, спрос на изделия с родиевым покрытием с каждым годом возрастает. Как следствие, возрастает спрос и на электролиты родирования. Стала актуальной проблема быстрого приготовления больших количеств качественного электролита родирования.

Для проведения процесса родирования, предпочтение отдается сернокислым и фосфорнокислым электролитам с большим содержанием кислоты, обладающим высокой рассеивающей способностью и позволяющим получать ровные блестящие покрытия.

Преимущества сернокислых электролитов перед фосфорнокислыми: большая стабильность и возможность получения толстых слоев родия. Так же немаловажным достоинством сернокислых электролитов является их меньшая, чем у фосфорнокислых, чувствительность к загрязнениям. Фосфорнокислые электролиты используются для получения покрытий при малых толщинах (1 – 2 мкм), но выход по току мал.

Так же известны и другие электролиты родирования такие, как аминонитратный, аминонитритиый, перхлоратный, но они не вышли за пределы лабораторных исследований.

Создание электролитов родирования требует очень высокой степени очистки растворов солей родия. Наиболее критичными примесями для таких солей является содержание меди, железа, серебра, цинка, свинца. Присутствие этих элементов в электролите (0,001-.0002 г/л) приводит к получению неоднородных покрытии, появлению серых пятен или плохой адгезии. Наибольшие проблемы вызывает присутствие в электролите хлор - ионов. Они не только ухудшают цвет родиевых покрытий (они становятся серыми), но и уменьшают срок их эксплуатации.

В работе рассмотрено несколько способов приготовления электролита родирования, а так же предложен новый способ, основанный на растворении родиевых электродов импульсным током в присутствии перекиси водорода.

Работы по растворению родиевых электродов импульсным током проводились на опытной установке, состоящей из электрохимической ванны с двумя электродами. Растворение родия осуществлялось с помощью электрохимического комплекса «ЭХК-1012» (ООО ИП «Тетран»), реализующего некомпенсационный способ измерения потенциала, и предназначенного для проведения исследований (снятие поляризационных и деполяризационных кривых) и технологических процессов при контролируемых параметрах.

Предлагаемый в работе новый способ приготовление сульфатного электролита родирования позволяет получить электролит, содержащий желтую соль родия и незагрязненный примесями других элементов. Способ отличается экономичностью и простотой процесса, по сравнению с существующими методами, из–за отсутствия необходимости в приготовления соли сернокислого родия и, следовательно, в операциях многократной фильтрации и промывки.

Покрытия, осажденные из электролита, полученного растворением родиевых электродов импульсным током, имеют высокое качество и не уступают покрытиям, полученных из электролитов, приготовленных по классической схеме: коэффициент отражения – 76 – 81%; не окисляется до температуры 500°С.; не подвержено свариванию, стойко в большинстве коррозионно-активных сред, в том числе в сероводороде; микротвердость покрытия – 400-800 кгс/мм²; удельное сопротивление при температуре 18°С – 4,5×10-8 Ом×м.

РАСЧЕТЫ КРИТЕРИЕВ РАЗРУШЕНИЯ СИНЕРГЕТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВОВ

Редькина Н.В., Скуднов В.А.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ), кафедра «Металловедение, термическая и пластическая обработка металлов»
Минина ул., 24, г. Нижний Новгород, ГСП-41, 603950
gridarina@gmail.com,kvas@nntu.nnov.ru

Ключевые слова: критерии разрушения, наноматериалы, сплавы

Проявление в наночастицах квантово-размерных эффектов приводит к резкому изменению их основных характеристик и свойств. Внедрение наноматериалов означает качественный скачок в современной технологии получения практически важных систем – создание сложных устройств, размеры которых находятся в диапазоне размеров надмолекулярных образований.

Разновидность продукции наноиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов. Размеры структурных элементов наноматериалов лежат в диапазоне от 1 до 100 нм. Проявление в наночастицах квантово-размерных эффектов приводит к резкому изменению их основных характеристик и свойств. Внедрение наноматериалов означает качественный скачок в современной технологии получения практически важных систем – создание сложных устройств, размеры которых находятся в диапазоне размеров надмолекулярных образований.

Нанокристаллические материалы со средним размером зерна меньше 100 нм характеризуются повышенными механическими свойствами, которые, однако, проявляют сильную зависимость от однородности структуры. Связь структуры материалов с механическими свойствами можно оценить с помощью критериев разрушения синергетики. Установлено, что неоднородность структуры материала вызывает локализацию пластической деформации на ранней стадии нагружения и, как следствие, снижение пластичности, коэффициента деформационного упрочнения и сопротивления зарождению трещины.

В качестве материала исследования были использованы никель и прецизионные сплавы.

Цель работы: сравнение поведения никеля и других прецизионных материалов в условиях нагружения.

Были рассчитаны комплексы разрушения, пригодные для анализа исследуемых материалов в любых условиях нагружения (изнашивания): критерий зарождения трещин, критерий распространения трещин и критерий хрупкости.

Критерий зарождения трещин количественно определяет способность материала сопротивляться возникновению трещин при деформации, равен

$K_{зт} = W_C / \sigma_т$,

где W_C – величина предельной удельной энергии деформации;

$\sigma_т$ – предел текучести.

Чем выше значение критерия распространения трещин, тем труднее зарождаются трещины.

Критерий распространения трещин количественно определяет способность материала сопротивляться свободному движению трещин при деформации в условиях достижения критического напряженного состояния, равен

$K_{рт} = W_{C\,кр}\,\sigma_т$

Чем выше коэффициент распространения трещин, тем труднее в материале распространяются трещины.

Критерий хрупкости количественно раскрывает понятие «хрупкость» по соотношению предыдущих критериев, равен

$K_{хр} = K_{рт}^{\,2} / (K_{зт}\,\sigma_т)$

Чем выше коэффициент хрупкости, тем сильнее критерий распространения трещины превышает критерий зарождения трещин, тем лучше металл противостоит хрупкости.

Такая количественная оценка работоспособности сплавов по противостоянию процессу разрушения по новым критериям синергетики дана впервые, поскольку по механическим свойствам такие оценки сделать невозможно.

Комплексная оценка материалов в изучении нанокристаллических веществ и материалов является важным направлением в наноструктурных исследованиях, так как позволяет определить качество материалов не только на момент исследования, но и при долговременном использовании их в процессе эксплуатации готовых изделий.

По результатам работы представлены критерии разрушения синергетики для никеля и его сплавов, таких как 44НХТЮ, 36НХТЮ, и других.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Родионов В.В., Кузьменко А.П.

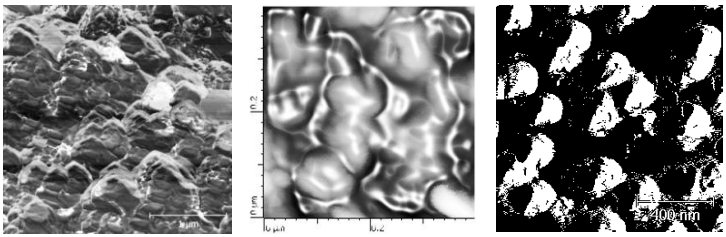
ФГБОУ ВПО "Юго-Западный государственный университет"
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94
kurskii104@mail.ru, apk3527@mail.ru

Ключевые слова: шунгитовые породы,
наноструктурированный аморфный углерод

Шунгиты по совокупности характеристик являются типичным природным композитом. Состав исследуемых образцов Зажогинского месторождения на три четверти представлен диоксидом кремния и углеродом. Особый интерес в составе шунгита представляет углерод, обладающий развитой аллотропией. Помимо аморфной разупорядоченности в шунгите наблюдается кристаллические формы графита, в том числе, такие как, впервые в нем обнаруженные фуллерены, фуллериты, и даже графены. Структурные и минералогические особенности шунгитовых пород делают практически невозможным обогащение углерода механическими способами, включая флотацию. В настоящей работе показана эффективность обогащения углеродных соединений в составе шунгита химическими методами.

С целью удаления из шунгита доминирующих силикатных включений применено кипячение в растворе гидроксида калия и обработка плавиковой кислотой, которые обладают высокой реакционной способностью на них. В обоих случаях достигалось удаление каркаса $\mathbf{SiO_2}$, в котором включены углеродные структуры, что подтверждено сравнением данных рентгенодифракционного анализа, как для исходного образца, так и для образцов после щелочной и кислотной обработки, а также их сравнение с рентгенограммой для электротехнического углерода. В первом случае отмечается лишь незначительное увеличение доли рентген аморфной фазы, что, отчасти, можно объяснить образованием алюмосиликата калия. При обработке плавиковой кислотой во всем исследуемом диапазоне углов Брега интегральная величина углеродной аморфной фазы достигает 99 %, как это отмечалось в [1]. Уменьшение доли силикатных фаз подтверждено также и данными комбинационного рассеяния света в исходных и обработанных шунгитовых материалах, которое особенно существенным было при обработке **HF**. Измерения электропроводимости исходных шунгитовых и обработанных образцов показали, что при щелочной обработке гидроксидом калия ее величина практически не изменилась и составила порядка 1 См, тогда как после обработки раствором плавиковой кислоты и просушивания она возросла до 10 См, как у электротехнического графита. В результате атомно-силовых исследований образцов после кислотной обработки были обнаружены агрегаты крупных углеродных кластеров с размерами не менее 200 нм, которые, видимо, образованы элементарными единицами [2] в соответствии с предложенным в [3]

кластерным механизмом их агрегирования. Рис. 2, *а –в* демонстрирует структурные изменения в шунгитовых породах до – и после обработки.



а *б* *в*

Рис. 1. Атомно-силовые изображения исходных шунгитовых продуктов (*а, б*) и после обработки в плавиковой кислоте (*в*)

Таким образом, можно отметить перспективность применения кислотной обработки шунгитового минерала для получения из него наноструктурированного аморфного углерода, обладающего повышенной проводимостью (вплоть до 10 См). Представленные данные согласуются с кластерным механизмом [3] агрегирования элементарных углеродных единиц.

Литература

1. Тарасов В.В., Постников В.А., Дорофеев Г.А., Коныгин Г.Н., Баянкин В.Я., Гильмутдинов Ф.З. Исследование состава минеральных силикатов типа шунгитов и серпентинов // Химическая физика и мезоскопия, 2008. Т. 10. №1. С. 32 – 36.
2. Рожкова Н.Н., Грибанов А.В. К вопросу об основном структурном элементе шунгитового углерода // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 86 – 89.
3. Горелик О.П., Дюжев Г.А., Новиков Д.В., Ойченко В.М., Фурсей Г.Н. Кластерная структура частиц фуллероносодержащей сажи и порошка фуллеренов С60 // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 11. С. 118 – 125.

СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ TiNiCu

Русинов П.О., Бледнова Ж.М.

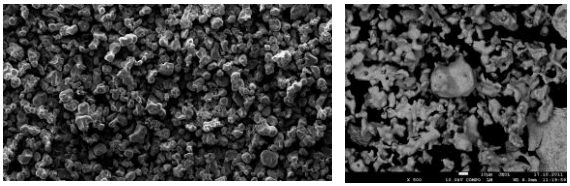
Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, ул. Московская, 2 ruspiter5@mail.ru, blednova@mail.ru

Ключевые слова: наноразмерная структура, эффект памяти формы, мартенсит

Одной из главных особенностей современных наукоемких технологий является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, физических и других свойств, способностями активно реагировать на изменение внешних условий или внешнее воздействие (интеллектуальные материалы). В этой связи формирование наноразмерных состояний в материалах с эффектом памяти формы (ЭПФ), как в объеме, так и на их поверхности является важным направлением современного материаловедения. В настоящей работе приводятся результаты исследования формирования на сталях поверхностных наноразмерных слоев из материалов с ЭПФ TiNiCu плазменным напылением механоактивированных порошков в вакууме.

Формирование поверхностных слоев производилось путем вакуумного плазменного напыления механоактивированного порошка из материалов с ЭПФ на основе *TiNiCu* на модернизированной установке УПУ-3Д. В качестве материала для механоактивации использовали порошки *TiNiCu* состава (Ti-45ат.%Ni-5ат.%Cu). Температура плавления $T_{пл}$=1280°С, твердость $HRC_э$ 55-60. В качестве основы использовалась сталь 45. Размер фракций порошка (Ti-45ат.%Ni-5ат.%Cu) в исходном состоянии составлял 15-20 мкм (рис. 1,а). Структура порошка (Ti-45ат.%Ni-5ат.%Cu) состоит преимущественно из аустенитной фазы (~92-93%) с небольшим количеством мартенситной фазы (~7-8%).

Для механической активации и измельчения порошка (Ti-45ат.%Ni-5ат.%Cu) использовали шаровую мельницу ГЕФЕСТ – 2 (АГО-2У) со следующими параметрами: частота вращения барабана 800 - 2220 мин$^{-1}$, частота вращения водила 600-1090 мин$^{-1}$, диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 2-8 мин. Обработку в шаровой мельнице осуществляли в защитной атмосфере (аргон). Измельчение, активация порошков в шаровой мельнице АГО-2У осуществляется в поле трех инерционных сил: силы Кориолиса и двух центробежных. Центробежные силы действуют на шары и порошок, превышают силу тяжести в сотни раз, благодаря чему происходит быстрая активация порошков. Порошок Ti50Ni45Cu5 после механоактивации представляет собой плоские диски размером от 1 до 10 мкм (рис. 1,б).

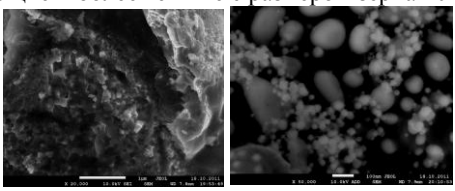


а) б)

Рис. 1. Морфология частиц порошка Ti50Ni45Cu5
до механоактивации ×350 –а);
после механоактивации в течение 3 мин,
активатор ГЕФЕТ-2 ×500 –б)

При комнатной температуре основная структурная составляющая поверхностного слоя Ti50Ni45Cu5 покрытия – мартенситная фаза с моноклинной решеткой, аустенитная В2-фаза с кубической решеткой, также в покрытии присутствует небольшое количество нитрида титана менее 1% (мартенситная фаза В19’ ≈ 57÷58%, аустенитная фаза В2 ≈ 42÷43%).

Как показал металлографический анализ, структура формируемых в результате плазменного напыления в вакууме механоактивированного порошка слоев сплава Ti50Ni45Cu5 имеет крайне слабую травимость обычными реактивами вследствие сильного измельчения зерна в результате высокой скорости соударения частиц с подложкой и высокой скорости их охлаждения (рис. 2). В покрытии Ti50Ni45Cu5 наблюдается неоднородная структура, светлые составляющие и более темные с размером зерна 20-200 нм.



а) б)

Рис. 2. Микроструктура покрытия TiNiCu, полученного плазменным напылением механически активированного порошка в вакууме. ×20000 – а);
×50000 – б)

Выполненный анализ структуры плазменного покрытия из материалов с ЭПФ на основе TiNiCu с использованием механоактивированного порошка показал, что предварительная механическая активация приводит к существенному улучшению внутренней структуры покрытия, уменьшению пористости и увеличению адгезии, что, вероятно, объясняется запасом энергии, накопленной в процессе механической активации в виде различного рода дефектов, энергия которых выделяется при плазменном напылении, что и приводит к лучшему проплавлению частиц, формированию практически монолитной структуры с меньшей пористостью.

МОНТМОРИЛЛОНИТЫ С РАЗВИТОЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Рысев А.П., Конькова Т.В., Алехина М.Б., Канделаки Г.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, УЛК, кафедра ТНВ
kontat@list.ru

Ключевые слова: монтмориллонит, переходные металлы, катализаторы

В литературе встречается большое количество работ по применению столбчатых глин в качестве катализаторов для различных реакций: гидроксилирования, алкилирования, дегидрирования, окисления, изомеризации и т.д., что говорит о перспективности получения и исследования этих материалов. Слоистые алюмосиликаты с микропористой структурой получают путем обмена катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, находящихся в межслоевом пространстве, на неорганические полиядерные гидроксокатионы. При последующей термообработке в результате дегидратирования и дегидроксилирования внедренных полигидроксокатионов, в межслоевом пространстве образуются металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Такие кластеры (столбцы, пиллары), препятствуют сближению слоёв глины, в результате чего образуется микропористая двухмерная структура, в которой межслоевое расстояние в значительной степени увеличено по сравнению с исходным материалом и может достигать 2 нм. Введение в структуру глины оксидов переходных металлов, способных подвергаться обратимым редокс-превращениям, позволяет получить весьма эффективные катализаторы для процессов с окислительно-восстановительным механизмом.

Целью данной работы являлся синтез кобальтсодержащих столбчатых глин с развитой микропористостью, для каталитических процессов, и изучение влияния параметров процесса пилларирования на свойства конечных продуктов.

Объектом модифицирования являлись образцы природных глин: Таганского месторождения (Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-98%; месторождения «Поляна» (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 56%; Латненского месторождения (Воронежская область), содержащей 15% монтмориллонита и 85% каолинита.

В качестве пилларирующих растворов были исследованы системы на основе водного раствора смеси нитратов алюминия и кобальта с мольным соотношением Al^{3+}:Co^{2+} = 9:1 и суммарной молярной концентрацией металлов 0,2 моль/л. Система подвергалась гидролизу, путём капельного прибавления щелочных растворов (гидроксида натрия, гидрата аммиака, карбонатов натрия и аммония), соотношение OH^-/Me^{n+} варьировалось от 1:1 до 1:2,5,

температура гидролиза составляла 25°С и 60°С. После 7 дней старения, модифицирующий раствор смешивали с навесками глины в соотношении 10 ммоль Me^{n+}/ 1 гр глины. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 4 часов при двух температурных режимах (25°С и 60°С), после чего, декантированный осадок промывали дистиллированной водой, подвергали сушке при комнатной температуре и прокаливали при 400°С и 500°С, со скоростью нагрева 5 град/мин, в течение 2 часов.

Текстурные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемной установке Nova 1200e Quantachrome. Содержание кобальта в образцах модифицированной глины определяли методом энергодисперсионного анализа флюоресценции рентгеновского излучения с помощью прибора Oxford Instruments X-max. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы исходной и модифицированной глины проводили на дериватографе Q-1500 D в интервале 20-1000 °С в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

Исследования показали, что текстурные параметры модифицированных глин значительно отличаются от таковых у исходных образцов. Величина пилларирующего эффекта находится в прямой зависимости содержания монтмориллонита в его составе. Так, удельная поверхность материалов увеличилась в 1,5-2 раза для Таганских глин, и практически не изменилась у Белгородской и Латненской глин. Поверхность микропор возросла у всех образцов: в 2-3 раза у Таганской глины, в 2-2,5 раза у Белгородской глины и в 5-6 раз у Латненской глины (поскольку в её структуре микропоры изначально отсутствовали).

Изучение влияния параметров интеркалирования на текстурные характеристики получаемых материалов, показало, что основными факторами, определяющие пористую структуру конечного продукта, являются природа гидролизующего агента, его количество, температура в процессе ионного обмена и прокаливания модифицированной глины.

Полученные образцы проявили каталитическую активность в реакции окисления азорубина пероксидом водорода и могут быть рекомендованы к применению в процессе очистки сточных вод от примесей органических веществ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 16.522.11.7046.

ВЛИЯНИЕ УГЛОВОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МЕДНО-ТИТАНОВОГО МАТЕРИАЛА

Рябовол Т.А.

Восточноукраинский национальный университет им. Владимира Даля
Украина, г. Луганск, кв. Молодежный 20-А
material@snu.edu.ua

Ключевые слова: угловое выдавливание, плотность, текстура, прочность

Перспективными для изготовления изделий методами обработки давлением являются новые способы пластической деформации. Целью работы является исследование влияния углового выдавливания (УВ) на структуру и физико-механические свойства порошкового медно-титанового материала. УВ выполняли в штампе, основная особенность которого состоит в конструкции пресс-формы, у которой вертикальный канал имеет круглое сечение, а горизонтальный – прямоугольное сечение.

Для изготовления образцов использовали порошок медный марки ПМС-1, легированный порошком титана марки ВТ1-0 в количестве 0,5% по массе. Расчетная плотность материала составила 8,89 г/см^3. Технология изготовления образцов включала операции смешивания, прессования, спекания и деформирования по схеме углового выдавливания. Спекание выполняли в среде генераторного газа. УВ выполнялось с противодавлением 95 МПа, давление выдавливания 1319 МПа; с противодавлением 110 МПа, давление выдавливания 1696 МПа.

После спекания в структуре получены зерна меди, частицы титана и поры. При УВ с малым противодавлением на поверхности образцов видны дефекты в виде разрывов, пористость составила 1,25%. Увеличение противодавления до 110 МПа позволяет получить бездефектные образцы с пористостью 0,7%. Вдоль оси УВ на боковой части образца получена ярко выраженная текстура деформации, величина зерна составила 2,3-2,5 мкм. Микротвердость колеблется в пределах 1200-1250 МПа. При испытании на сжатие получен предел текучести 451,4 МПа, предел прочности 677,2 МПа, что в 1,5 раза больше свойств медно-титанового материала, полученного по другим механическим схемам деформации.

Вывод. Использование пресс-формы с изменением поперечного сечения образца с круга на квадрат в процессе углового выдавливания с противодавлением 110 МПа обеспечивает полное заполнение внешнего угла каналов; позволяет получить беспористые образцы без дефектов; способствует формированию мелкозернистой структуры с пределом прочности до 677,2 МПа.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-B

Савченко Е.С.
НИТУ «МИСиС» 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
savchenkoelena@ya.ru

Ключевые слова: быстрозакаленные сплавы, система Fe-B, магнитные характеристики

Известно, что сплавы на основе системы Nd-Fe-B используются в качестве сплавов для постоянных магнитов и имеют высокие значения магнитных характеристик. Фазы системы Fe-B, присутствующие в структуре нанокомпозитов на основе системы Nd-Fe-B, играют заметную роль при формировании их магнитных свойств. Однако, не смотря на многочисленные исследования сплавов Fe-B, имеющиеся в литературе сведения о их структуре и магнитных свойствах зачастую недостаточны и противоречивы.

В связи с этим, в настоящей работе были исследованы быстрозакаленный сплав в нанокристаллическом (хим. состав Fe_3B) и аморфном (хим. состав $Fe_{87}B_{13}$) состоянии. Образцы были получены методом спиннингования с различной скоростью вращения барабана, их фазовый состав контролировался методами рентгеноструктурного (РСА) и термомагнитного анализов (ТМА). Процесс кристаллизации аморфного сплава был изучен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а магнитные характеристики сплавов были определены из измерений магнитного гистерезиса.

Согласно данным РСА в структуре быстрозакаленного сплава Fe_3B присутствуют две стабильные фазы (α-Fe и Fe_2B) и две модификации фазы Fe_3B с тетрагональной объемноцентрированной (tI32) и примитивной (tP32) кристаллическими решетками. В работе исследовался процесс изменения фазового состава сплава от времени отжига при разных температурах. Было установлено, что с увеличением времени отжигов при 510 ^oC, 530 ^oC и 545 ^oC до 18 часов количество стабильных фаз растет, а количество метастабильных фаз уменьшается, причем к концу отжига в структуре сплава остается только одна метастабильная фаза Fe_3B (tI32), что указывает на ее большую термодинамическую стабильность.

Результаты ДСК показали, что температура кристаллизации аморфного сплава $Fe_{87}B_{13}$ при скорости нагрева соответствует 450 ^oC, однако, было определено, что его кристаллизация завершается уже после отжига при 400^oC, 1 час. РСА обнаруживает присутствие в структуре отожженного сплава двух фаз: α-Fe и Fe_3B с тетрагональной объемноцентрированной кристаллической решеткой.

Полученные в работе магнитные характеристики быстрозакаленного сплава Fe_3B составляют: $M_s = 150 \cdot 10^{-7}$ (Тл·м^3)/кг, $M_r = 1 \cdot 10^{-7}$ (Тл·м^3)/кг, $H_c = 400$ А/м.

По результатам ТМА полученных образцов были определены температуры Кюри фаз Fe_2B и α-Fe, соответствующие 750 и 770 ^oC, а также было обнаружено небольшое различие температур Кюри двух модификаций фазы Fe_3B: $T_c = 450\ ^oC$ для фазы со структурой (tP32) и $T_c = 520\ ^oC$ для фазы со структурой (tI32). Температура Кюри аморфного сплава состава $Fe_{83}B_{17}$ составляет $T_c = 345\ ^oC$.

Выражение благодарности: Работа выполнена под руководством заведующего лабораторией постоянных магнитов, к.ф-м.н. Менушенкова В. П. Авторы выражают благодарность в.н.с., к.ф.-м.н. Попову А. Г., Институт физики металлов УрО РАН, за помощь в определении температур Кюри сплавов.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Садовников А.А., Баранчиков А.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31
trinki13@gmail.com, a.baranchikov@yandex.ru

Ключевые слова: диоксид титана, гидротермально-микроволновой синтез

Нанокристаллический диоксид титана является полифункциональным материалом, находящим применение в составе УФ-фильтров, самоочищающихся покрытий, фотокатализаторов для очистки сточных вод от органических загрязнений и т.д.. В последние годы было предложено использовать нанокристаллический TiO_2 в составе фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии (ячеек Гретцеля), отличающихся от аналогичных устройств на основе кремниевых полупроводниковых материалов низкой стоимостью и относительной простотой изготовления. Необходимо подчеркнуть, что функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием поверхности. К настоящему времени разработано значительное число методов направленного синтеза нанокристаллического TiO_2, обеспечивающих воспроизводимое получение материалов с заданными свойствами, наиболее перспективными из которых представляются методы, основанные на использовании подходов «мягкой химии» и не требующие использования высоких температур.

В частности, в работе [1] для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила в присутствии азотной кислоты. Имеющиеся на настоящий момент данные (см., например, [2]) свидетельствуют о том, что сульфатогруппы, присутствующие на поверхности фотокатализаторов даже в небольшом количестве, обусловливают значительное (на 20–70%) снижение фотокаталитической активности последних, тогда как для нитратогрупп такого эффекта не наблюдается.

Метод гидротермально-микроволновой обработки обладает рядом преимуществ перед традиционным гидротермальным синтезом, в том числе более высокой скоростью нагрева реакционной смеси, а также равномерностью нагрева по объему.

Целью настоящей работы является установление корреляций между морфологическими характеристиками нанокристаллического диоксида титана, получаемого методом гидротермально-микроволнового синтеза, и его фотокаталитической активностью. Помимо этого, в ходе работы мы проводим

изучение влияния условий синтеза (в том числе природы титансодержащего прекурсора, температуры, продолжительности обработки, а также состава раствора), на функциональные свойства диоксида титана.

Получение диоксида титана мы осуществляем с использованием двух различных прекурсоров: водного раствора сульфата титанила и ксерогеля гидратированного диоксида титана, осажденного аммиаком о раствора сульфата титанила в щелочной среде (pH~9). Гидротермальную обработку растворов проводим с добавлением азотной кислоты различной концентрации (0.1–1.0 М) в диапазоне температур 170–230°С и продолжительностью 30–320 мин.

С увеличением как температуры, так и продолжительности гидротермальной обработки, происходит некоторое увеличение размера частиц (в диапазоне 8–20 нм), и закономерное снижение величины удельной площади поверхности (100–200 $м^2/г$) порошков диоксида титана.

Отметим, что для образцов TiO_2, полученных из растворов, содержащих азотную кислоту, константы скорости реакции фотодеградации красителя кристаллического фиолетового прямо пропорциональны их удельной поверхности и обратно пропорциональны размерам частиц, определенных по формуле Шеррера. Данный факт объясняется тем, что с увеличением размеров частиц удельная площадь поверхности образцов уменьшается; одновременно уменьшается поверхность, доступная для контакта фотокатализатора с молекулами красителя, что влечет за собой падение скорости разложения красителя. Вместе с тем дисперсность порошков TiO_2 не является единственным фактором, определяющим их фотокаталитическую активность. В частности, для ряда образцов, полученных из растворов $TiOSO_4$ с добавлением и без добавления HNO_3, константы скорости реакции фотодеградации при одинаковом размере частиц различаются более чем вдвое. Этот результат свидетельствует о том, что фотокаталитическая активность может зависеть также от дефектности и свойств поверхности нанопорошков TiO_2.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №10-03-01187.

Литература

1. В.К. Иванов, В.Д. Максимов, А.С. Шапорев и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т.55. №2. С.184.
2. Abdullah M., Low G.K.-C., Matthews R.W. // J. Phys. Chem. 1990. V.94. P.6820.

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ РИФАМПИЦИНА ПРИ ПОМОЩИ АЭРОЗОЛЯ ОТ (АОТ) И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (ПВС)

Сардушкин М.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
s_makar@mail.ru

Ключевые слова: рифампицин, капсулирование биологически-активных веществ, коллоидно-химические свойства

Проблема лечения туберкулеза остается актуальной и в настоящее время из-за роста лекарственной устойчивости микобактерий, вызывающих данное заболевание. Поиск новых, эффективных веществ, позволяющих повысить качество лекарственных средств, представляет собой актуальную задачу. Полусинтетический антибиотик широкого спектра действия — рифампицин (РФП) — сравнительно новый препарат, относящийся к I ряду в химиотерапии туберкулеза, но обладающий рядом токсико-аллергических реакций. Одним из вариантов снижения системных токсических реакций на организм и уменьшения длительности химиотерапии является ингаляционное применение микрокапсулированных форм препарата. Поэтому цель данной работы заключалась в отработке методики инкапсулирования РФП.

Среди нескольких вариантов инкапсулирования биологически активных веществ (БАВ) был выбран метод, основанный на испарении легколетучего растворителя [1]. На первой стадии необходимо получение устойчивой прямой эмульсии – раствор РФП и пленкообразователя (полилактида ПЛА) в хлороформе/водный раствор стабилизатора. На второй – удаление хлороформа из системы.

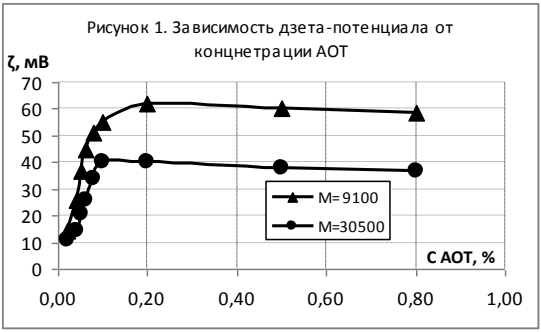
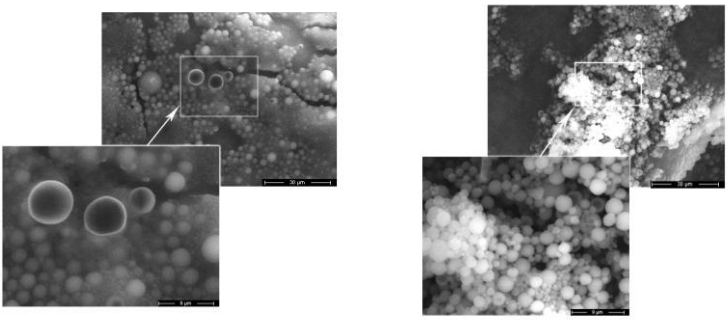


Рис. 1 иллюстрирует зависимость величины ζ-потенциала от концентрации АОТ- стабилизатора. Данный стабилизатор хорошо стабилизирует как прямые, так и обратные эмульсии, более того, его применение разрешено в медицине и косметологии. Как видно из рисунка, независимо от молекулярной массы ПЛА (либо 9100, либо 30500) при концентрации АОТ 0,10-0,15 % масс. обе кривые выходят на плато, достигая значения ζ-потенциала 40-60 мВ. Такие значения вполне достаточны для обеспечения

агрегативной устойчивости эмульсии, поэтому повышение [АОТ] больше 0,10 % масс. нецелесообразно.

Дальнейшие исследования показали, что эту концентрацию можно снизить вдвое, введя в качестве дополнительного стабилизатора ПВС. Смешанный стабилизатор, содержащий 0,05 % масс. ПВС и 0,05 % масс. АОТ, позволил не только повысить стабильность эмульсии, но и привел к повышению эффективности капсулирования РФП до 23 % (по сравнению с 4 % в случае использования только АОТ).

На рис. 2 показаны изображения микрочастиц, полученные после выпаривания хлороформа. При удалении легколетучего растворителя заканчивается формирование полимерной оболочки и происходит выделение капсул в отдельную фазу.



а б

Рис. 2. Изображения микрочастиц, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии: а — в присутствии ПВС; б — в присутствии АОТ

Обработка микрофотографий позволила установить, что в присутствии ПВС степень полидисперсности существенно снижается, более того, в присутствии смешанного стабилизатора АОТ-ПВС является минимальной. Размер получаемых частиц является вполне удовлетворительным для их ингаляционного применения.

Литература

1. Controlled release compositions for interferon based on PEGT/PBT block copolymers. Patent № 7 736 674 B2, USA, U.S. Cl. 424/489.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА СИСТЕМЫ NiO – Ni В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

Саримов Л.Р., Гайсин Ал.Ф., Гумеров А.З., Насибуллин Р.Т.

ИНЭКА, г.Набережные Челны, пр.Мира 68/19, 423810
КНИТУ им. А.Н.Туполева, г.Казань, ул.К.Маркса д.10, 420000
fsb.85@mail.ru, almaz87@mail.ru, airat-79@mail.ru,
nasibullin.ramil@mail.ru

Ключевые слова: электрический разряд, низкотемпературная плазма, нанопорошок системы NiO – Ni

Современная техника требует новых технологий управляемого воздействия на материалы, которое в свою очередь сказывается на экономии энергии, реагентов, сырье, повышении производительности труда и качестве изделий. Поэтому на сегодняшний день имеются не исследованные вопросы о воздействии неравновесной низкотемпературной плазмы на различные материалы. К примеру, низкотемпературной плазмы можно отнести хорошо изученный электрический разряд (ЭР) возникающий между твердым и электролитическим электродами. Такие разряды применяются для очистки и полировки твердых металлических поверхностей, технологии получения мелкодисперсных порошков различных металлов, как при атмосферном, так и пониженных давлениях, биологической очистки жидкостей и т.д.

С помощью ЭР, возникающего между металлическим и электролитическим электродами, можно получить высокодисперсные порошки (нанопорошки) из таких металлов как сталь, титан, никель и т.д.

ЭР получен на установке который работает в широком диапазоне параметров межэлектродного расстояния (l = 1÷100 мм), диаметра электрода (d = 3÷15 мм), тока разряда (I = 0,01÷10 А), напряжения разряда (U = 0,1÷4 кВ), давления в разрядной камере ($P = 2 \cdot 10^3 \div 10^5$ Па), расхода электролита G = 15÷34 г/с, скорости прокачки электролита υ = 0,02÷0,05 м/с. Для регулирования процесса получения нанопорошков устройство снабжена системой управления, который работает по принципу управления в функции тока разряда. Этот способ управления привлекателен тем, что прост датчик измеряемой величины. В качестве датчика измеряемой величины можно взять простейший датчик тока. Датчик тока устанавливается на выходе блока питания разряда, до разрядной камеры. Для обработки сигналов с этого датчика проектируется специальная система управления, преобразующая сигналы с датчика тока в сигналы управления двигателем привода. Сочетанием управляющих воздействий на параметры технологии можно устанавливать разнообразные режимы процесса получения нанопорошков и обеспечения качества и требуемых оптимальных свойств. Эта система управления реализует обратную связь между входным параметром – током, и выходным – положением электрода.

На рис. 1 и 2 показаны фотографии процесса получения нанопорошка системы NiO – Ni и частиц нанопорошка системы NiO – Ni.

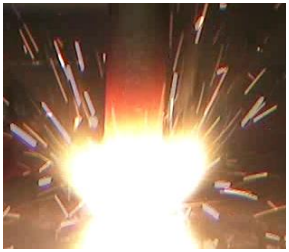


Рис. 1. Фотография процесса получения нанопорошка системы NiO – Ni при $P = 10^5$ Па, U = 700 В, I = 0,5 А, l = 3 мм, $d_к$ = 6 мм

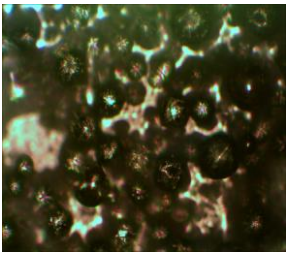


Рис. 2. Фотография частиц нанопорошка системы NiO – Ni (увеличение в 800 раз) полученная при $P = 10^5$ Па, U = 700 В, I = 0,5 А, l = 3 мм, $d_к$ = 6 мм; размер частиц порошка – D = 200-300 нм

Из рис. 2 видно, что форма частиц нанопорошка системы NiO – Ni имеют сферическую форму правильной формы, что говорит о высокой технологичности данного порошка. Преимуществом также является однородность порошка по гранулометрическому составу. Полученный нанопорошок системы NiO – Ni из марки никеля Н-0 имеет две фазы – оксид никеля NiO и чистый никель Ni кубической модификации, причем соотношение по объему между ними равна 1:1.

Полученный нанопорошок системы NiO – Ni при дальнейшей термообработке, а также разделением с помощью CO_2 - лазера можно использовать для изготовления изделий работающих в открытом космосе.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Сафронов И.С.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов

safronovfamili@rambler.ru

В настоящее время большое значение приобретают исследования наноструктурных материалов. Несмотря на потенциально широкие возможности использования таких материалов, их практическое применение осложнено проблемами, возникающими из-за не стабильного комплекса физических и химических характеристик. Развитие технологий обработки наноструктурных материалов дает возможность улучшить качество уже существующих материалов и в перспективе получить возможность создания новых материалов с характеристиками, значительно превосходящими современный уровень. Одним из направлений исследований является изучение возможностей управления структурой и свойствами тонких лент наноматериалов импульсной лазерной обработкой.

Исследования проводили на аморфном металлическом сплаве $Co_{71,66}B_{4,73}Fe_{3,38}Cr_{3,14}Si_{17,09}$. Для перевода материала в аморфно-нанокристаллическое состояние, образцы подвергали печному отжигу в температурном интервале 530-750 °С. Отожженные образцы наносили на полимерную подложку с металлическим основанием. В качестве полимерной подложки использовали полиэфирную шпатлевку со стекловолокном. Микротвердость подложки $\approx 3{,}6\times10^{8}$ Па. Подложка достаточно пластична и упруга, что исключает разрушения при надавливании пирамидкой и обеспечивает возможность восстановления после снятия значительной нагрузки. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в исследуемых образцах присутствует нанокристаллическая составляющая. Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3. Лазерную обработку осуществляли на оптическом квантовом генераторе ELS-01, λ= 1064 нм, $E_{имп}$ - 50-100 мДж, $\tau\approx$15-20 нс. Образец подвергали облучению серией импульсов с частотой от 1 до 50 Гц, одновременно образец перемещали в горизонтальном направлении.

Серия лазерных импульсов формировала на поверхности зону наслоившихся округлых оплавленных точек образующих продолговатую область обработки. Такая область получается в результате воздействия лазера с определенным интервалом генерации импульсов во время движения предметного столика, на котором закреплен образец. При одиночном лазерном импульсе образуется округлая зона отжига с оплавами по краям, при движении образца получаем наложенные друг на друга подобные округлые области лазерной обработки. Движение образца в заданном направлении осуществлялось со

скоростью $3{,}2*10^{-3}$ м/с. Расстояние между наплавами в центре продолговатой области обработки составляет приблизительно 150 нм. Ширина линии отжига составляет около 480 мкм. Образец подвергали локальному нагружению пирамидкой Виккерса. Микроиндентирование проводили непосредственно в зоне облучения и за ее пределами на исходном материале на расстоянии до 800 мкм от центра зоны облучения лазером. Сила надавливания индентора на образец составляла 0,98 Н.

В интервале температур отжига 530-550 °С отмечено плавное увеличение микротвердости образцов при переходе из области обработки лазером в область не затронутую лазерным импульсом. Для образцов отожженных при 565 °С отмечено незначительное увеличение микротвердости, за исключением границы области обработки, где микротвердость минимальна. При температуре отжига 580 °С микротвердость максимальна среди всех образцов в центре области лазерной обработки и плавно снижается к краю зоны обработки, затем возрастает у границы и незначительно снижается при удалении от зоны лазерного воздействия до значения характерного для исходного материала.

В интервале температур отжига 590-670°С происходит плавное увеличение микротвердости при переходе от центра зоны лазерной обработки в сторону исходного материала. При температуре отжига 680 °С отмечено резкое увеличение микротвердости рядом с краем области лазерной обработки. В интервале температур отжига 690-715 °С определено резкое изменение микротвердости в центре и на краю зоны лазерной обработки, где микротвердость достигает максимальных значений. При этом между краем и центром данной зоны микротвердость имеет минимальное значение. В температурном интервале 720-750 °С отмечено плавное увеличение микротвердости при переходе из области обработки лазером в приграничные области, при этом наблюдаются незначительные снижения микротвердости на расстоянии ≈ 200-250 мкм от края зоны лазерной обработки и минимальное значение в центре.

В зависимости от температуры отжига (интервал температур 530-730 °С) образцы аморфно-нанокристаллического металлического сплава характеризуются различной аморфно-нанокристаллической структурой, следовательно, различные механические свойства образцов подвергнутых идентичной лазерной обработке являются следствием различного отклика разных нанокристаллических структур на воздействие лазерного излучения.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДЕТАЛЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ PIM-МЕТОДОМ, ЗА СЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

Седых А.М., Русланцев А.Н., Семенов Б.И.

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (МГТУ),
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д .5
annsedykh@yandex.ru, andreiruslantsev@gmail.com, semenovbi@bmstu.ru

Ключевые слова: PIM-технологии, центробежные силы, фидсток

Инжекционное формование суспензий, наполненных порошками (Powder Injection Molding, PIM-технологии) – новая перспективная технология массового производства точных деталей сложной формы малых размеров из всех классов материалов. Традиционный PIM-процесс состоит из 4 этапов: смешивание порошка и связующего с получением фидстока (гранулята), инжекционное формование с получением «зеленой» детали, удаление связующего и спекание. Одна из проблем PIM-технологий – достижение 100% плотности изделия. Цель данной работы – попытка увеличить плотность конечной детали путем воздействия центробежной силы на «зеленую» деталь. Этот метод можно также применить для получения изделия из ФГМ (фукционально-градиентного материала).

Важнейшая характеристика фидстока, определяющая его технологическую пригодность – кажущаяся вязкость. Слишком высокая вязкость фидстока делает инжекционное формование невозможным. Поэтому содержание порошка в традиционном PIM-процессе ограничено некоторой критической величиной. В силу экспоненциального характера зависимости необходимо задавать содержание порошка заведомо меньшим, чем критическое. Обычно – это 55-65 об.%.

При удалении связующего и спекании заготовок объемная усадка составляет порядка 30 %. Таким образом, появление усадочных дефектов на фоне сепарации фаз в традиционном PIM-процессе весьма вероятно. Воздействие центробежных сил на «зеленую» деталь может привести к сокращению усадки с 30% до 10% , а также и к созданию нового класса материалов и изделий.

Для проведения экспериментов с воздействием центробежных сил на материал, находящийся в суспензированном состоянии, нами была сконструирована и изготовлена оснастка, в которую закладываются стержни, имитирующие изделие в том же состоянии и с тем же наполнением, что и в литой детали. После контролируемого нагрева сборки в печи со скоростью 10 град/мин до заданной температуры (190^0C, на 25^0C выше температуры плавления фидстока) и установки горячей оснастки на стол центробежной машины она раскручивается с заданной частотой вращения. Исследуемый материал медленно охлаждается на столе центробежной машины под активным воздей-

ствием центробежной силы на частицы, плотность которых значительно отличается от плотности полимера. Это позволяет перераспределить частицы внутри суспензии.

Анализ содержания и размеров частиц наполнителя в исследуемом материале – фидстоке Catamold FN08, наполненном стальным порошком, производства компании BASF, проводился до и после центробежного воздействия. Учтенный разброс диаметров частиц в данном материале составил 1 – 20 мкм. Результаты микроструктурного анализа исходного материала дают представление о распределении частиц по диаметрам, но значения наполнения порошком получаются сильно заниженными, т.к. при подготовке шлифов образцов большое количество частиц, слабо связанных с матричным материалом, легко вырывается. Используемые нами стержневые образцы были получены в процессе литья промышленных изделий, прошедших все стадии изготовления детали, что дает нам основание считать, что наполнение порошком там максимально (0,65 об.%).

У материала в исходном состоянии измерена теплоемкость и методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлен температурный интервал плавления – (161 – 164)℃. В литературе для объемного наполнении 0,65 была найдена зависимость кажущейся вязкости от скорости сдвига при различных температурах суспензии. Воздействие центробежных сил изучали, проводя охлаждение суспензии от 190℃ в течение 15 минут со скоростью около 3 град/мин.

Из полученных по закону Стокса расчетных зависимостей для скоростей перемещения частиц различного размера можно сделать вывод о том, что при достаточно высоких частотах вращения и низкой вязкости возможно обеспечить перенос в радиальном направлении на конечное расстояние даже частиц субмикронных и наноразмеров. Представленные результаты полечены в результате воздействия центробежной силы с гравитационным числом 117.

К АНАЛИЗУ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА МАССИВНЫХ Y-ВТСП

Сергеев А.В., Авдеев М.А., Милошенко В.Е.

ВГТУ, г. Воронеж, Моск. пр-т, 14
sergeev-av@bk.ru, miguel14@mail.ru

Ключевые слова: Y-ВТСП, СВЧ, сверхпроводимость, свойства

В последние годы исследователи криогенной лаборатории [1,2] проводят изучение массивных высокотемпературных сверхпроводников на основе иттрия с целью их практического использования в бесконтактных подшипниках, различных устройствах, где необходимо вывесить подвижное тело как, например, в гравиинерциальных приборах. Одной из причин выбора этих материалов является простота их получения, возможность воспроизводства массивных материалов с наперед заданными свойствами.

Среди методов получения высокотемпературных сверхпроводников мы использовали двухстадийную керамическую технологию с различными ее вариациями, технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), технологию метода текстурирования в расплаве (MTG), а также знакомились с квазимонокристаллическими материалами, созданными на основе иттрия в техническом университете им. А. Баумана г. Москва. Отметим что все они имели высокую плотность и их $\rho > 5{,}8$ г/см^3, а у последних она приближалась к теоретической ($\rho = 6{,}5$ г/см^3), критическая температура была стабильно выше 90 К, они имели хоть и небольшое по величине первое критическое поле ($B_{к1} \geq 10$ Гс), но в этом диапазоне полей (0-10 Гс) обладали идеальным диамагнетизмом.

В данной работе мы предприняли попытку получения массивных ВТСП по технологии, опубликованной в [3], исследовать их и провести не только сравнение измеренных данных с ранее нами полученными другими методами, но и определить возможность их практического использования в устройствах левитации. Особенность технологии [3] заключалась в том, что для отжига использовалась СВЧ-печь на частоте 2,45 ГГц при дозированном времени экспозиции. Первые опыты получения материалов этим методом проводились нами при давлении компактирования навески ве-



личиной 15МПа, которое не было определено в [3]. По этим первым нашим результатам можно констатировать что повторяя состав порошка, его компактирование в виде таблетки диаметром 10 мм и высотой 2 мм, условия его отжига, мощность печи, время отжига, расположение и состав тепловой изоляции и используя керамический тигель того же объема, полученный материал имел немногочисленные сквозные поры, обладал сверхпроводящими свойствами, его $\mu>0$, т.е. не являлся идеальным диамагнетиком. В последующем мы стали изменять один из параметров при неизменных остальных. В первых опытах меняли время отжига при постоянном давлении компактирования, объеме навески, мощности СВЧ-печи. В последующей серии опытов меняли давление компактирования при постоянной мощности СВЧ-печи, постоянном времени отжига и объеме навески. Таким образом, мы приближались к поставленной цели. В настоящее время имеем материал обладающий сверхпроводимостью (он представлен на рисунке), однако его механические свойства оставляют желать лучшего. Ведется работа в этом направлении.

Литература

1. Милошенко В.Е., Шушлебин И.М., Калядин О.В., Авдеев М.А. // Конденсированные среды и межфазные границы: 2011, т. 13, №4, с. 467-470.
2. Милошенко В.Е., Калядин О.В. // ЖТФ: 2009, т.79, в.4, с. 97-103.
3. Kato M., Sakakibara R., Koike Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997, v. 36, p. 1291-1293.

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Сергеев В.О., Богораз И.Г., Миловидова О.А., Коростелев Д.А., Харламов В.Ф.

ФГБОУ Госуниверситет-УНПК, 302020, Орел, Наугорское шоссе, 29
perebezchik@mail.ru

Ключевые слова: квантовые точки полупроводников, электрические свойства

Ранее электрические свойства квантовой точки (КТ) исследованы на примере частицы металла, связанной туннельными контактами с металлическими электродами. Методы изготовления электрических контактов к КТ из частиц полупроводников объемом ~10^{-20} см^3 не разработаны.

Цель работы состояла в получении КТ полупроводников и электрических контактов к ним, в исследовании электрических свойств КТ, а также в изучении влияния хемосорбции молекул газов на их электропроводность.

Метод создания КТ заключается в выдержке в среде атомов водорода электрода с нанесенными на его поверхность шарообразными частицами металла диаметром 30 - 100 нм в виде монослоя. При этом происходит восстановление поверхностных оксидных плёнок частиц за исключением недоступных для атомов Н участков плёнок в области контактов частиц с электродом. В результате в области этих контактов происходит образование из остатков оксидных пленок цилиндров высотой, равной толщине исходных пленок 1-10 нм, и диаметром $d_c \approx 3$–6 нм. Каждый цилиндр имеет два электрических контакта: с металлической частицей и электродом. Этот цилиндр – частицу оксида металла, объем которой порядка 10^{-20} см^3, будем называть квантовой точкой. Поверхностная концентрация КТ совпадает с концентрацией частиц в монослое 10^{10} - 10^{11} см$^{-2}$.

В опытах использовали частицы меди и никеля. Частицы имели форму шара со средним диаметром 100 нм. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что частицы содержат оксидные пленки. Электродами служили плёнки алюминия на поверхности полированных кристаллов кремния. Наногетерогенную структуру (НГС), состоящую из двух плоских электродов и монослоя частиц металла, расположенных между электродами, проницаемую для молекул газов, помещали в вакуумную камеру и в среде спектрально чистого водорода при давлении 70 Па измеряли вольтамперную характеристику (ВАХ). С помощью высокочастотного разряда в газе получали атомы Н с концентрацией до 10^{15} см$^{-3}$ и выдерживали НГС в среде атомов Н до 3 ч. После этого вновь измеряли ВАХ НГС. Включая и выключая источник атомов Н, наблюдали влияние адсорбции или десорбции атомов Н на поверхности НГС на её электропроводность. Затем в вакуумную камеру напус-

кали кислород при давлении 70 Па и изучали влияние хемосорбции молекул и (или) атомов кислорода на поверхности НГС на форму ее ВАХ.

Для НГС до ее обработки атомарным водородом форма ВАХ – сверхлинейная: при увеличении напряжения дифференциальное сопротивление НГС монотонно уменьшается. Кратковременное (на время 10^3 с) включение источника атомарного водорода не сопровождается изменением электропроводности НГС. В процессе длительной выдержки электрода с нанесенными частицами в среде атомов Н сопротивление НГС монотонно необратимо уменьшается в $10 – 10^5$ раз, при этом форма ВАХ изменяется. В среде молекулярного водорода форма ВАХ воспроизводится многократно. В случае образцов НГС с сопротивлением 10 - 10^2 Ом при увеличении напряжения вначале ток увеличивается по линейному закону, затем после увеличения напряжения до критического значения сила тока скачком обратимо уменьшается в 10^4 раз. Включение и последующее выключение потока атомов Н сопровождается плавным увеличением и, соответственно, уменьшением электропроводности НГС в связи с адсорбцией атомов Н на её поверхности и последующей их десорбции. Хемосорбция кислорода вызывает уменьшение электропроводности НГС до 10^5 раз и изменение формы ее ВАХ. На ВАХ наблюдается участок отрицательного дифференциального сопротивления, при этом его величина обратимо приближается к нулю при увеличении силы тока. Амплитуда силы тока через НГС в проводящем состоянии не зависит от частоты переменного напряжения. После уменьшения под действием атомов Н сопротивления НГС до 5 - 8 Ом на ВАХ наблюдается насыщение тока: вначале с ростом напряжения сила тока увеличивается по линейному закону, затем после излома на ВАХ не зависит от него.

Необратимое уменьшение сопротивления НГС в $10 – 10^5$ раз под длительным действием атомов Н обусловлено формированием КТ в области контактов шарообразных частиц с электродом. Обнаруженные эффекты не наблюдаются в случае НГС, не подвергавшейся длительному воздействию атомарным водородом и содержащей частицы со сплошными оксидными пленками, покрывающими их поверхность. Следовательно, эти эффекты, - следствие и свидетельство создания КТ из оксида металла в НГС.

Обнаруженные явления объяснены эффектом кулоновской блокады с участием глубоких или мелких ловушек электронов (в зависимости от положения уровня Ферми в полупроводнике), увеличением прозрачности туннельных межфазных барьеров при двойной инжекции электронов и дырок в КТ, а также изменением состояния поверхности КТ после хемосорбции атомов и (или) молекул водорода и кислорода. Полученные частицы оксида металла объемом $\sim 10^{-20}$ см^3 с электрическими контактами к ним по их электрическим свойствам, по-видимому, можно рассматривать как квантовые антиточки, поскольку для электронов металлических контактов частица оксида металла образует потенциальный барьер, а не потенциальную яму.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Пьей Пхйьо Аунг, Ревина А.А., Жаворонкова К.Н., Боева О.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9
olga_boeva@mail.ru

Ключевые слова: катализ, наночастицы, родий, платина, палладий

Дальнейшее развитие и интенсификация каталитических процессов невозможны без использования наноразмерных эффектов в катализе. Существенным шагом в совершенствовании катализаторов являются нанокомпозитные каталитические системы.

Данная работа посвящена изучению катализаторов на основе наночастиц платины, палладия и родия для процессов, протекающих с участием водорода, на примере реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

Наночастицы были синтезированы в обратномицеллярных растворах (ОМР) с использованием радиационно-химического и химического методов восстановления катионов соли металлов [1]. ОМР представляет собой трёхкомпонентную систему водный раствор соли/ПАВ(АОТ)/изооктан. Синтез проводился под действием либо γ-излучения ^{60}Co, либо с добавлением кверцетина – сильного восстановителя из класса флавоноидов. Методом UV-VIS-спектрометрии синтез наночастиц контролировался по характеристическим плазмонным пикам соответствующих металлов. Методом атомно-силовой микроскопии определены размеры наночастиц. Найдены зависимости изменения диаметра наночастиц от значений коэффициента солюбилизации.

На основе полученных наночастиц приготовлены композитные системы: Pt/γ-Al_2O_3, Pd/γ-Al_2O_3 и Rh/γ-Al_2O_3.

В работе показано, что наночастицы платины, палладия, родия обладают высокой каталитической активностью в реакциях изотопного обмена водорода вплоть до 77 К (рис. 2), причём в области температур 150-77 К реакция протекает практически без энергии активации. При увеличении размера наночастиц от 1 нм до 6-7 нм удельная каталитическая активность частиц изученных металлов увеличивается в несколько раз. Найдены эмпирические зависимости, описывающие данную закономерность. В качестве примера на рис. 1 представлены аррениусовские зависимости удельной каталитической активности наночастиц родия для различных размеров частиц.

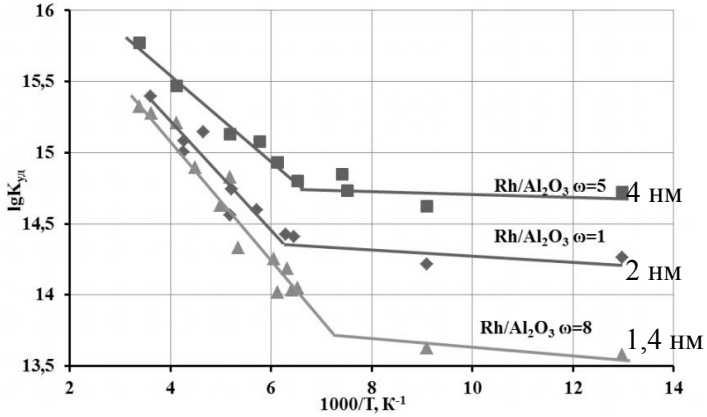


Рис. 1. Зависимость каталитической активности наночастиц родия

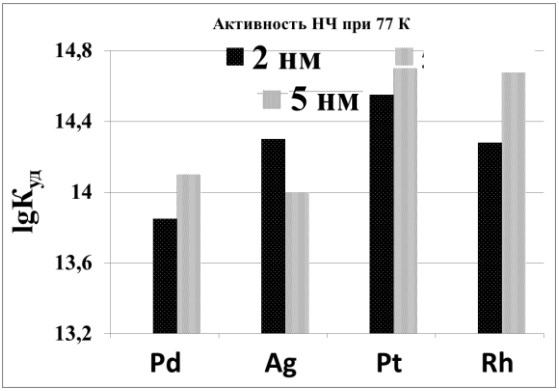


Рис. 2. Диаграмма каталитической активности наночастиц металлов при 77 К для двух размеров

Литература

1. Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2312741. Бюл. 35. 2007.
2. А.Ю. Антонов, О.А. Боева, А.А. Ревина, М.О. Сергеев, М.А. Кузнецов, К.Ф. Нуртдинова, К.Н. Жаворонкова. Влияние размерных эффектов нанесённых металлических частиц на каталитическую активность систем в реакциях гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Перспективные материалы Специальный выпуск (10), Москва, 2011, с. 268-274.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ Ni-W-S КАТАЛИЗАТОРОВ *IN SITU* В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ ДЛЯ ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ

Сизова И.А., Вилесов А.С., Максимов А.Л.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 29,
isizova@mail.ru

Ключевые слова: гидродеароматизация, наноразмерные катализаторы, ионные жидкости

Катализ играет ключевую роль в современных технологиях. Одним из самых крупнотоннажных каталитических процессов является гидроочистка, предполагающая очистку сырья в атмосфере водорода от гетероатомных примесей, а так же гидрирование ароматических соединений [1]. В связи с истощением запасов лёгких нефтей и вовлечением в переработку всё более тяжёлых нефтяных фракций, что сопровождается ростом содержания ароматических углеводородов, внимание к гидродеароматизации (ГДА) непрерывно возрастает [2].

Среди катализаторов гидроочистки, к которой относится и ГДА, наиболее распространенными являются биметаллические с Co(Ni)-Mo(W) в сульфидной форме [3]. Данная композиция является оптимальной по совокупности свойств, таких как активность, стабильность, стоимость и т.д. На основе этой системы к концу XX века были созданы сотни промышленных марок катализаторов, удовлетворяющие потребностям производства того времени [1]. Однако, в связи с ужесточением экономических и экологических требований к качеству моторных топлив и масел, появилась необходимость создания новых промышленных катализаторов для процессов ГДА [3].

Несмотря на актуальность данной проблемы число публикаций посвящённых сульфидным катализаторам для ГДА существенно меньше, по сравнению с исследованиями катализаторов гидрообессеривания [4,5].

Новый подход к синтезу катализаторов – отказ от применения носителей при его синтезе, т.е. формирование наноразмерных частиц непосредственно в углеводородном сырье (*in situ*). Однако при использовании наноразмерных катализаторов возникает существенная проблема – сложность отделения наночастиц от продуктов реакции. Отделение катализатора требует усложнения, а, следовательно, и удорожания аппаратуры.

Возможный путь решения указанной проблемы – использование двухфазного катализа, с использованием альтернативных растворителей, таких как ионные жидкости, фторированные углеводороды, вода.

Основная идея двухфазного катализа заключается в том, что после окончания реакции катализатор должен остаться в одной фазе, а продукты реакции и исходные вещества в другой. В результате облегчается отделение

катализатора и его повторное использование. Сама процедура создания подобной каталитической системы получила название иммобилизации катализатора в жидкой фазе.

Целью нашей работы было создание наноразмерных сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов *in situ* в ионной жидкости для гидрирования полиароматических углеводородов.

В качестве прекурсоров для сульфидных наноразмерных катализаторов использовались различные системы, такие как тиовольфрамат аммония и нитрат никеля, никель-тиовольфрамат бутилметилимидазолия $[BMIM]_2[NiWS_4]$, никель-тиовольфрамат бутилметилпипиридиния $[BMPip]_2[NiWS_4]$ и т.д. Прекурсоры растворялись в различных термостабильных ионных жидкостях.

Каталитическая активность полученных образцов в реакции гидродеароматизации определяли гидрированием на модельном сырье (растворы нафталина в различных растворителях, таких как бензол, гексадекан и т.д.).

Сульфидные катализаторы, полученные *in situ*, представляют собой агломераты нанопластинок, размером около 100 нм, ширина каждой пластинки не более 1 нм, что подверждено данными ТЭМ.

Литература:

1. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2007, 206 с.
2. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. Москва, 2010, 389 с.
3. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 4. С. 41-52.
4. Nava, H., Pedraza, F., Alonso, G. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulfide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates // Catalysis Letters. 2005, Vol. 99, № 1-2, p. 65-71.
5. Aubert, C. et al. Factors affecting the hydrogenation of substituted benzenes and phenols over a sulfided $NiO\text{-}MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst // Journal of Catalysis. 1988, Vol.112 (1), p. 12-20.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ИЗ УКСУСНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Симаненкова Л.М., Кильдеева Н.Р.

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1
linasimanenkova@mail.ru, kildeeva@mail.ru

Ключевые слова: электроформование, ультратонкие волокна, Eudragit E

Полимерные материалы широко используются для создания современных лекарственных форм, сочетающих высокую эффективность с необходимой продолжительностью лечебного действия. Перспективными полимерами для создания материалов медико-биологического назначения являются разрешенные для использования в медицине аминосодержащие сополимеры на основе производных эфиров акриловой и метакриловой кислот, известные под торговой маркой Eudragit. Эти сополимеры широко используются в фармацевтической промышленности и применяются в качестве покрытий таблетированных лекарственных форм и систем контролируемой доставки лекарств.

Eudragit E представляет собой сополимер метил(бутил)метакрилата и диметиламиноэтилметакрилата (рис. 1).

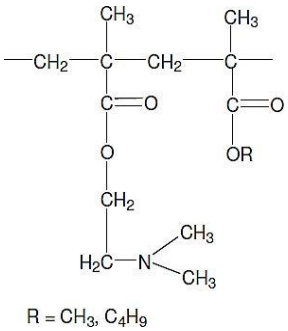


Рис. 1. Элементарное звено Eudragit E

Eudragit E не обладает ни пленко- ни волокнообразующими свойствами, однако наличие в его составе ионизирующихся групп является предпосылкой для получения на основе этого сополимера волокон методом электроформования. Eudragit E способен растворяться в различных органических растворителях и в водных растворах кислот. Однако органические растворители обладают большей токсичностью и экологически менее выгодны. Поэтому целью данного исследования было изучение возможности получения

волокон из аминосодержащего полиэлектролита в водных растворах уксусной кислоты.

Основными факторами, ограничивающими способность полимеров к электроформованию, являются поверхностное натяжение, электропроводность и вязкость растворов. При формировании струи совершается работа против сил поверхностного натяжения, поэтому поверхностное натяжение препятствует вытягиванию струи в волокно, а рост электропроводности раствора, напротив, способствует волокнообразованию и ветвлению, приводящему к утончению волокна. Изучение концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и электропроводности уксуснокислотных растворов Eudragit E показало, что введение этого аминосодержащего карбоцепного полимера в водный раствор уксусной кислоты с концентрацией, соответствующей оптимальному значению поверхностного натяжения, не приводит к изменению этого показателя, а электропроводность раствора резко возрастает.

Оптимизация процесса электроформования была проведена на лабораторной установке для бесфильерного электроформования Nanospider™ (Elmarco, Чехия). В результате ультратонкие волокна были получены из 16 – 20 % растворов Eudragit E в 70 % уксусной кислоте. Снижение концентрации уксусной кислоты не представлялось возможным, так как при этом резко возрастала электропроводность раствора. Из-за слишком высокой электропроводности происходило накопление заряда на волокнах, в результате чего само волокно начинало выполнять роль приемного электрода и распределение волокон на подложке происходило неравномерно, в область осаждения первого слоя волокон.

С целью снижения концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе была исследована электропроводность низкоконцентрированных растворов уксусной кислоты, содержащих этанол. Введение 50% этанола в 5%-ный раствор уксусной кислоты позволило снизить электропроводность и использовать полученный раствор для приготовления формовочных растворов Eudragit E и получения волокна методом электроформования. Из 20% раствора Eudragit E в смешанном растворителе были получены бездефектные ультратонкие волокна диаметром 300 нм.

Таким образом, впервые была показана возможность формования ультратонкого волокна из растворов аминосодержащего полимера в водных растворах уксусной кислоты и смешанных водных растворах уксусной кислоты и этанола. Добавление этанола позволило снизить диаметр волокон в 1,5 раза.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Систер В.Г.[1], Иванникова Е.М.[2], Ломакин С.М.[3]

[1] – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет инженерной экологии», 105066, г. Москва, Старая Басманная ул., д. 21/4; vgs001@mail.ru.

[2] – ООО «Национальная инновационная компания», 105062, г. Москва, ул. Чаплыгина, д. 6; iegh510@yandex.ru.

[3] – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; lomakin@sky.chph.ras.ru.

Ключевые слова: горение, нанокомпозиты, полиэтилен

Полимеры в настоящее время являются неотъемлемой частью современных композиционных материалов, используемых в различных отраслях производства. Наряду с преимуществами полимеров, такими как экологичность, легкость обработки, прочность, коррозионная стойкость, дешевизна, легкий вес, они имеют существенный недостаток – высокую воспламеняемость.

Для повышения огнестойкости полимеров используются три основных способа:

1). нанесение поверхностного слоя огнезащитного материала;

2). введение огнезащитных добавок антипиренов – инертных (не вступающих в химическую реакцию с полимером) и химически активных (химическая модификация);

3). введение наполнителей, имеющих пониженную горючесть, в композицию на основе полимера.

Первый способ обычно малоэффективен, так как при горении защитные покрытия (например, на основе жидкого стекла) часто накаливаются и отслаиваются от полимера.

Второй способ, основанный, в частности, на взаимодействии химически активных антипиренов с полимером, при котором, в его состав вводятся атомы хлора, брома, фосфора, азота, бора, некоторых металлов, например, кальция, бария, магния, считается более эффективным. При горении таких инфицированных полимеров образуются ингибитор воспламенения, горения (галогеноводороды, азот, бор и фосфорсодержащие соединения), а также защитные пленки (например, окислов металлов) на поверхности материала. Недостатком этого метода является токсичность продуктов горения и ухудшение свойств полимерного материала.

Для снижения горючести полимерных материалов применяются различные специальные добавки: слоистые силикаты, различные соединения графита и другие антипирены.

В ряде экспериментальных исследований было обнаружено, что композиции полиэтилена, содержащие малые добавки слоистых силикатов обладают повышенной огнестойкостью по сравнению с исходным полимером. Считается, что основным фактором понижения горючести полимерных нанокомпозитов на основе слоистых силикатов является образование защитного карбонизованного слоя на поверхности горящего материала, который препятствует процессам тепло- и массопереноса в ходе высокотемпературного пиролиза и горения [1].

Преимущество третьего способа заключается в возможности создания материала с существенно меньшим добавлением неорганических примесей, но при одновременном улучшении как физических и механических свойств, так и огнестойкости.

В настоящее время проводятся работы, посвященные исследованию термических свойств нанокомпозитов атактического полипропилена (аПП) и многостенных углеродных нанотруб (МУНТ). Так, в большинстве исследований отмечался рост термической стабильности нанокомпозитов ПП/МУНТ, достигавшийся за счет введения незначительных количеств наноуглеродных наполнителей 1-5%(масс.) В результате было выявлено, что многостенные углеродные нанотрубы являются более эффективными нанонаполнителями, чем слоистые силикаты в плане улучшения термических характеристик и огнестойкости полиолефинов [2].

Литература

1. Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ломакин С.М. // Термические и горючие свойства нанокомпозита полиэтилена на основе органически модифицированного слоистого силиката. – Наноматериалы и нанотехнологии, 2012.
2. Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ломакин С.М., Ямчук А.И. // Композиции полипропилена с углеродными нанотрубками. – Химическое и нефтегазовое машиностроение, №11, 2011.С.17-23.

ВОЗМОЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ КАРБИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ SiC, TiC И WC

Сметюхова Т.Н., Подгорный Д.А.

НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 4
smetyukhova.t.n@yandex.ru, dim_pod@mail.ru

Ключевые слова: ЭОС; карбид титана, вольфрама, кремния, анализ химического состояния

Карбиды титана и вольфрама обладают высокой твердостью и прочностью, а также высокой химической стойкостью к агрессивным средам. Размерные характеристики карбидных включений значительно влияют на механические свойства функциональных материалов инструментальных сплавов, в состав которых они входят. Коррозионная устойчивость WC позволяет использовать его для покрытий в космической технике, и наряду с карбидом титана, для получения износостойких покрытий. Карбид титана интересен ярким проявлением нестехиометрии: состав этого соединения выражается формулой TiC_x, где x колеблется в пределах от 0,49 до 1. В свою очередь карбид кремния, являются полупроводником с уникальными наборами свойств: большая ширина запрещенной зоны, высокое критическое поле лавинного пробоя, а также высокая теплопроводность. Всё это позволяет создавать полупроводниковые приборы для высокотемпературной, радиационно-стойкой электроники.

В этой связи особый интерес вызывает определение химического состояния и стехиометрии соединений с высоким локальным разрешением наноразмерных частиц карбидов. Одним из методов, позволяющих реализовать как высокое латеральное разрешение (15-30 нм), так и высокое разрешение по глубине (1-3 нм), является метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

В работе показана возможность проведения анализа химического состояния карбидов титана, вольфрама и кремния методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Проведено сравнение интегральной и дифференциальной форм спектров в характеристических оже-электронов чистого углерода и углерода в карбидных фазах. Выявлены и показаны основные отличия карбидной фазы на спектрах путём изменения формы и положения оже-пика, что позволяет определить, в каком химическом состоянии находятся элементы.

С помощью эталонных образцов $TiC_{0,5}$, SiC и WC были определены новые коэффициенты элементной чувствительности элементов в карбидах, так как стандартные коэффициенты элементной чувствительности давали значительное отклонение по составу. Новые коэффициенты элементной чувствительности для элементов, находящихся в фазах карбидов кремния, титана и вольфрама, позволяют проводить количественный анализ с большей точностью, по сравнению с применением стандартными коэффициентами элементной чувствительности, за счет значительного сокращения системной ошибки элементного анализа.

НАНОПОРИСТЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА – ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ РАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Смирнова В.В.

Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д.30
vv_smirnova@sibmail.com

Ключевые слова: диоксид титана, сорбент, очистка воды, нанопоры

Химически инертный к вымыванию диоксид титана можно рассматривать как перспективный сорбент для доочистки больших объемов питьевых вод от растворимых примесей тяжелых металлов [1].

Целью настоящей работы являлось исследование сорбционной ёмкости наноструктурированного диоксида титана, активированного ультразвуковой обработкой в различных жидких средах.

Диоксид титана получали химическим (гидролиз тетрахлорида титана) и электрохимическим способом. Сравнение пористости полученных образцов показало, что в обоих случаях получены наноструктурированные продукты с размером пор преимущественно 55 – 57 нм и 15 - 60 нм, соответственно.

В качестве объекта исследования выбраны модельные растворы Fe^{+2} и Mn^{+2}, примесей, реально существующих в питьевой воде города Томска. Модельные растворы железа и марганца готовили растворением точной навески соответствующих сульфатов: 3 и 1 мг/л. Предварительно, перед проведением экспериментов по сорбции порошок диоксида титана подвергали ультразвуковому воздействию в 0,2 н. растворах NaOH и HCl. Длительность обработки составляла 10 мин при мощности ультразвукового воздействия 0,15 Вт/см^2. К исходному раствору, объемом 100 мл и содержащему 3 мг/л ионов Fe^{+2}, добавляли 0,2 г сорбента, перемешивали и анализировали пробу на остаточное содержание примеси железа. Аналогичным образом изучали сорбцию на диоксиде титана примеси Mn^{+2}. Результаты приведены в таблице.

Согласно полученным данным сорбция примесей диоксидом титана протекала в течении относительно короткого времени: концентрация ионов железа с 3 мг/л минимально снижалась до 1,42 мг/л и максимально – до 0,53 мг/л, в то же время снижение концентрации ионов марганца с 1 мг/л наблюдалось для того же образца сорбента, что и для примеси железа – минимальная концентрация 0,24 мг/л, максимальная – 0,56 мг/л. Лучшие результаты получены для образца диоксида титана, обработанного ультразвуком в растворе NaOH, а минимальными сорбционными характеристиками обладал реактив TiO_2, не обработанный ультразвуком и не активированный химическими реагентами. Таким образом, снижение концентрации примеси железа составило 5,7 раза, марганца – 4,2 раза.

Таблица 1. Концентрация примесей Fe^{+2} и Mn^{+2} после их сорбции

Образцы сорбента		Реактив TiO_2		TiO_2 в NaOH		TiO_2 в HCl	
Введено - найдено		Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}	Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}	Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}
Найдено, мг/л	Через 20 мин	1,42	0,56	0,53	0,24	1,12	0,31
	Через 60 мин	1,25	0,53	0,90	0,64	1,10	0,27
	Через 24 ч	1,25	0,53	1,06	0,74	0,73	0,26
	Через 48 ч	1,25	0,53	0,96	0,47	0,53	0,25

При увеличении времени контакта сорбента с модельными растворами содержание примесей не изменялось для реактива TiO_2. в то же время образец сорбента, приготовленный в гидроксиде натрия характеризовался повышением концентрации железа до 0,9 – 1,06 мг/л и повышением концентрации ионов марганца до 0,47 – 0,74 мг/л. Диоксид титана, обработанный в соляной кислоте, характеризовался плавным снижением концентрации ионов железа в растворе с 1,12 до 0,53 мг/л и снижением концентрации ионов марганца с 0,31 до 0,25 мг/л.

Проведенные исследования показали, что ультразвуковая обработка TiO_2 дает положительный результат: подготовка сорбента, проведенная в различных средах, изменяет его поведение в процессах сорбции – десорбции во времени. Максимальной сорбционной активностью обладает сорбент, обработанный ультразвуком в щелочи, но при длительном контакте наблюдалась тенденция вымывания с его поверхности примесей, как железа, так и марганца. В то же время, образец сорбента, полученный в кислой среде, характеризовался плавным снижением концентрации примесей железа и марганца. Влияние ультразвуковой обработки TiO_2 и pH среды на его сорбционную активность, вероятно, связана с формированием в щелочной и кислой средах оксогидроксидных структур, способных к катионному обмену и удержанию примесей тяжелых металлов.

Литература

1. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. Применение оксидов и гидроксидов титана для очистки питьевой воды // Труды VIII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 26–29 апреля 2011 г, - Томск: ТПУ, 2011 – с.383-385.

РАЗРАБОТКА НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ КАРБОЦЕПНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Соколов В.В., Кильдеева Н.Р.

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, ул. Малая Калужская, д. 1
mgtexu_ nanotech@mail.ru

Ключевые слова: Eudragit RS, электроформование, раневое покрытие

Для создания материалов медицинского назначения в фармацевтической промышленности широко используются биоинертные или биосовместимые полимерные соединения. К таким соединениям относится группа аминосодержащих сополимеров метил(бутил)метакрилата и диметиламиноэтилметакрилата (или его четвертичной соли), известных под маркой Eudragit. В зависимости от химического строения, типа функциональных групп, входящих в состав элементарного звена, эти биосовместимые сополимеры обладают рядом специальных свойств. Например, Eudragit RS обладает диффузионной проницаемостью во всем диапазоне pH.

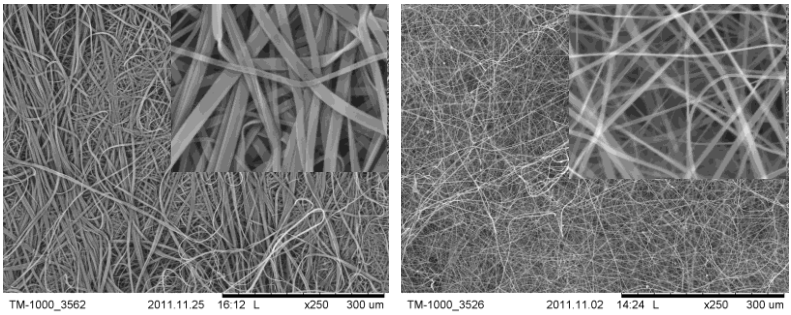
Целью работы являлось получение нановолокнистого материала на основе аминосодержащего сополимера Eudragit RS, а также разработка на основе полученного материала носителя лекарственных средств.

Проведенные исследования показали возможность получения нановолокон Eudragit RS посредством электроформования его концентрированных растворов в этаноле. Электроформование – процесс получения волокна в результате действия электростатических сил на заряженную струю полимерного раствора или расплава. Этот метод позволяет получить волокна размерами от 100 нм до нескольких микрон.

Волокна Eudragit RS были получены в виде тонкого слоя нетканого текстильного материала, который может быть использован в качестве носителя лекарственных средств. С целью придания такому материалу местного анестезирующего действия в состав формовочного раствора вводили лидокаин.

На основании изучения закономерностей электроформования растворов Eudragit RS в этаноле были выбраны условия формования, обеспечивающие получение волокнистого материала из ультратонких волокон Eudragit RS разного диаметра (100 *нм* – 3,8 мкм), содержащих лидокаин (рис. 1).

Изучение морфологии нановолокнистых материалов, полученных из совместных растворов Eudragit RS и лидокаина, показало, что диаметр волокон практически не зависит от концентрации лидокаина и увеличивается по мере роста концентрации сополимера в растворе.



А Б

Рис. 1. Микрофотографии волокнистого материала на основе Eudragit RS, содержащего иммобилизованный лидокаин. Средний диаметр волокон: А - 0,5 мкм; Б – 3,75 мкм

Изучение процесса выделения лидокаина из волокон Eudragit RS в водную среду проводилось спектрофотометрическим методом. Идентичная форма спектров и положение максимума поглощения 10^{-4}М раствора лидокаина и лидокаина, выделившегося из волокон сополимера свидетельствует о сохранении химической индивидуальности препарата после введения его в раствор Eudragit RS и воздействия электростатического поля при формовании волокна. Исследование кинетики выделения лидокаина из волокон Eudragit RS показало, что время выделения лекарственного препарата определяется диаметром полученных волокон и содержанием в них лидокаина. Поскольку диаметр волокон определяется концентрацией сополимера, интенсивность и длительность анестезирующего действия материала можно задавать на стадии подготовки формовочного раствора.

Выделение лекарственного препарата из полимерного носителя может происходить в виде ударной дозы в начальный момент лечения и сохранения терапевтической дозы в течение последующего времени, или постепенно, обеспечивая постоянную концентрацию активного компонента. Использование многослойных повязок на основе волокон Eudragit RS разного диаметра и с разным содержанием лидокаина может обеспечить программируемое выделение лекарственного препарата, что позволит достичь требуемого анестезирующего эффекта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.

Тверской государственный университет,
170024, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

Ключевые слова: фазовый переход, потенциал Гупта, асферичность, ацилиндричность, относительная анизотропия формы

Наноструктурированные материалы являются объектом растущего интереса для фундаментальной и прикладной науки, поскольку, с уменьшением характерных размеров их структурных единиц до наноуровня, они зачастую приобретают новые свойства, обусловленные квантово-размерными эффектами и возрастающей ролью поверхностных атомов и взаимодействий. Современный интерес к этой наиболее динамично развивающейся области физики связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений совершенно новых квантовых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для наноэлектроники, метрологии и измерительной техники. Необходимо отметить, что исследование структурных характеристик наночастиц на основе теоретических методов и методов компьютерного моделирования является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку позволяет установить степень их влияния на основные физико-химические характеристики нанообъектов. Фундаментальный аспект значимости исследований в этой области обусловливается тем, что использование понятий макроскопических теорий применительно к наночастицам требует особого обоснования. Важно также отметить, что форма наночастиц может существенно влиять на важнейшие физические характеристики, такие как температура плавления, намагниченность.

Целью настоящей работы является исследование процесса изменения формы наночастиц золота вблизи точки фазового перехода кристалл-жидкость. Для моделирования фазового перехода кристалл-жидкость использовался метод Монте-Карло, в котором взаимодействие атомов описывалось многочастичным потенциалом Гупта [1]. Рассмотрим нанокластер, состоящий из N одинаковых атомов. Номера атомов кластера обозначим индексом i, где $i = 1...N$. Центр инерции определим так, чтобы $\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i = 0$ (т.е. центр инерции помещаем в начало координат), где $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ - радиус-вектор i - ой частицы. Тензор циркуляции вводится следующим образом:

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \otimes \vec{r}_i^{\,T} = \begin{pmatrix} < x^2 > & < xy > & < xz > \\ < xy > & < y^2 > & < yz > \\ < xz > & < yz > & < z^2 > \end{pmatrix}. \qquad (1)$$

Рассмотрим тензор $\boldsymbol{S}^*$, который определим соотношением

$$\boldsymbol{S}^* = \boldsymbol{S} - \frac{1}{3} tr(\boldsymbol{S})\boldsymbol{E} \qquad (2)$$

где $\boldsymbol{E}$ - единичная матрица. Используя методику Смита и Мортенса [2,3], тензор $\boldsymbol{S}^*$ разобьём на две части

$$\boldsymbol{S}^* = b\, diag\left(\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right) + c\, diag\left(0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \qquad (3)$$

где коэффициент b называется асферичностью, а коэффициент c - ацилиндричностью объекта. Для дальнейшего описания формы нанокластеров, необходимо воспользоваться инвариантами матрицы $\boldsymbol{S}$, а так же функциями от них. Простым вычислением, получаем

$$tr(\boldsymbol{S}^*\boldsymbol{S}^*) = \frac{2}{3}b^2 + \frac{1}{2}c^2 = \frac{2}{3}I_1^2 - 2I_2, \qquad (4)$$

где $I_1 = tr(\boldsymbol{S}) = X^2 + Y^2 + Z^2 = R^2$ и $I_2 = X^2Y^2 + Y^2Z^2 + Z^2X^2$ - первый и второй инварианты матрицы $\boldsymbol{S}$. Воспользуемся выражением (4) для нахождения относительной анизотропии формы k^2

$$k^2 = \frac{3tr(\boldsymbol{S}^*\boldsymbol{S}^*)/2}{\left[tr(\boldsymbol{S})\right]^2} = \frac{(b^2 + 3c^2/4)}{R^4} = 1 - \frac{3I_2}{I_1^2}. \qquad (5)$$

Нами установлено, что при моделировании фазового перехода в процессе нагревания нанокластера, наблюдается рост радиуса инерции, а также существенное изменение формы за счет перестройки атомов. По температурным зависимостям асферичности, ацилиндричности и относительной анизотропии формы возможно определить область предплавления нанокластеров и температуру фазового перехода.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература

1. Gupta R.P. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 12. P. 6265.
2. Smith R.P., Mortensen E.M. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 502.
3. Smith R.P., Mortensen E.M. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 508.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КОМНАТНОЙ

Соловьева Ю.С., Анфимов И.М., Кобелева С.П., Щемеров И.В., Малинкович М.Д.

ФГАОУВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
sjulias@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, КУП, удельная электропроводность, энергия активации, туннельная проводимость

Кремний-углеродные плёнки со структурой нанокомпозита (КУП НК) представляют собой аморфную матрицу (плазменно полимеризованный полифенилметилсилоксан), которая может содержать наночастицы отличного от матрицы материала (металлы Ti, Ta, Cr, Mo, W, Pt и другие). Атомы металла, внедренные в пленку образуют хаотически распределенные в аморфной матрице кластеры размером от 1 до 10 нм. Свойства КУП НК можно прогнозировать и управляемо изменять в широких пределах путем изменения концентрации металла, подбором или варьированием свойств матрицы, изменением типа металла. Цель работы — измерение температурной зависимости электропроводности выше комнатной температуры и уточнение на базе этих данных механизмов электропроводности материалов.

Пленки толщиной 0,1 мкм осаждали на ситалловую подложку. Нанокомпозиты были получены совместно методами плазмохимии и магнетронного распыления частиц вольфрама. Измерения проведены на трех сериях образцов с удельным электросопротивлением от 0,03 до 11 Ом*см при комнатной температуре. Показано, что температурная зависимость электропроводности нанокомпозитов с удельным электросопротивлением выше 0,1 Ом*см имеет ярко выраженный термоактивационный характер с заметной долей независящей от температуры компоненты, предположительно туннельной компоненты тока. Концентрацию вольфрама измерили на электронном оже - спектрометре PHI-680 фирмы «Physical Electronics”. Анализ температурной зависимости электропроводности в интервале 20 — 200 С позволяет сделать вывод, что электропроводность КУП с включением наночастиц вольфрама имеет две компоненты - термоактивационную и туннельную:

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{kT}} + T \qquad (1)$$

Учитывая, что энергия активации проводимости в первом приближении определяется энергией отрыва электрона от металлического включения

сферической формы радиуса r, энергию активации можно оценить по формуле $E_{акт} = e^2/(8\pi\varepsilon\,\varepsilon_0 r)$, а $r = e^2/(8\pi\varepsilon\,\varepsilon_0\,E_{◊∫})$

В табл. 1 приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов на базе программы «OKTAVE» значения параметров уравнения (1). Увеличение вклада туннельной компоненты электропроводности с увеличением содержания металла свидетельствует об уменьшении среднего расстояния между наночастицами металла.

Таблица 1. Значения энергии активации, туннельной компоненты тока и предэкспоненциальной константы для образцов КУП с различными значениями удельного сопротивления

Поверхностное сопротивление при 300К	A, $(Ом\cdot см)^{-1}$	CW, ат %	Еакт, эВ	T	Ta	X %	r, нм
16 кОм/см^2	2,64	17	0,1	0,04	0,05	43	1,8
750 Ом/см^2	8,98	24	0,07	1,39	0,7	66	2,8
50 Ом/см^2	53,19	29	0,06	19	4,8	80	3

где A – предэкспоненциальная константа;

CW - атомная концентрация вольфрама;

$E_{акт}$ – энергия активации, эВ;

T – туннельная составляющая электропроводности, $(Ом\cdot см)^{-1;}$

Ta – термоактивационная составляющая электропроводности, $(Ом\cdot см)^{-1;}$

X– доля туннельной компоненты электропроводности, %;

r – средний радиус наночастиц металла, нм.

С ростом концентрации металла уменьшается энергия активации прыжковой проводимости, что может быть объяснено увеличением размера металлических включений нанокомпозита. Полученные оценки размеров наночастиц металла совпадают с результатами, полученными методом АСМ[1].

Литература

1. Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Скрылева Е.А., Шупегин М.Л. «Технология получения, структура и свойства металлсодержащих нанокомпозитов с кремний-углеродной матрицей».Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники.2005,№3, с. 12-16.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНОГО ВИДА ДЕТЕКТОРОВ

Солопихин Д.А., Ковтун Г.П., Щербань А.П.

Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,
61108, ул. Академическая 1, Харьков, Украина
solopikhin_d@kipt.kharkov.ua

Ключевые слова: высокочистые металлы, детекторы, сцинтилляторы

Целью работы было исследование и разработка новых способов глубокого рафинирования ряда легкоплавких металлов (Ga, In, Pb, Cd, Zn, Te) и некоторых их изотопов, которые входят в состав компонентов многих полупроводниковых соединений и сцинтилляционных монокристаллов. Многокомпонентные полупроводниковые и сцинтилляционные монокристаллы применяются в качестве детекторов ионизирующих излучений [1] и низкофоновых сцинтилляторов для поиска редких событий (регистрация безнейтринного двойного бета-распада ядер и поиск частиц темной материи) [2], к которым в настоящее время проявляется повышенный интерес.

При получении высокочистых металлов необходимо учитывать все требования к чистому материалу, что усложняет задачу выбора способа рафинирования. Например, для синтеза детекторных соединений и формирования эпитаксиальных гетероструктур нанометровой толщины, чистота исходных компонентов должна быть не менее 99.9999 – 99.99999 %, а концентрация каждой из всего спектра примесей (до 80 элементов), в том числе газовых (H, N, O) и углерода (C), должна быть на уровне $1\cdot10^{-5}$ %; для производства высококачественных низкофоновых сцинтилляторов на основе вольфраматов и молибдатов таких металлов как Cd, Zn, Pb и обогащенных изотопами ^{106}Cd, ^{116}Cd, содержание химических примесей в исходных составляющих должно быть на уровне: Fe, Mg, Mn, Cr, V, Co < 1 ppm; Ni, Cu < 0.2 ppm, а элементов, содержащих радиоактивные нуклиды K, Rb, Lu, La, Sm, Bi, Tl, Pb < 0.1 ppm; U, Th < 1 ppb. Другим важным требованием к разрабатываемым процессам рафинирования является их высокая производительность, высокая эффективность очистки и минимальные невозвратные потери материала, особенно при рафинировании дорогостоящих изотопно обогащенных металлов.

Для получения высокочистых металлов и их изотопов, применительно к выше перечисленным задачам с учетом требований к их чистоте, был выбран комплексный метод очистки (прогрев, фильтрация и дистилляция в вакууме через геттер) и разработаны специальные уникальные устройства для его реализации. Были получены опытные партии металлов чистотой > 99.9999 %, в которых концентрация примесей внедрения на уровне $1\cdot10^{-5}$ %, а также получены высокочистые металлы и их изотопы с содержанием наиболее опасных, выше перечисленных примесей на уровне 0,1….1 ppm, влияю-

щих на оптические и спектрометрические характеристики сцинтиллятора. Из полученных нами металлов были изготовлены полупроводниковые детекторы CdZnTe, а также низкофоновые сцинтилляторы (Pb, Cd, ^{106}Cd, ^{116}Cd, Zn)WO_4, которые сейчас задействованы в эксперименте DAMA по поиску двойных бета процессов в кристаллах (Национальная лаборатория Гран Сассо (НЛГС), Италия).

В докладе представлены результаты исследований по разработке новых комплексных процессов глубокого рафинирования ряда металлов (Pb, Cd, ^{106}Cd, ^{116}Cd, Zn) дистилляцией в вакууме через геттерный фильтр с возможностью конденсации пара металла, как в твердую, так и жидкую фазы [3].

Литература

1. В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, Д.А. Солопихин, А.П. Щербань, Перспективные материалы, спецвыпуск: 33 (2008).
2. Ф.А. Даневич, Труды межд. конф. «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2008), Харьков, ИСМА: 54 (2009).
3. Пат. № 94547, Україна, C22B9/04, F27D 7/00. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі: О.П. Щербань, Г.П. Ковтун, Д.О.Солопіхін; ННЦ ХФТІ. – № a2010075761; Заявл. 21.06.10; Опубл. 10.05.11, Бюл. № 9, 2011 р.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ

Соскова Н.А., Райков С.В., Ионина А.В., Иванов Ю.Ф., Будовских Е.А., Громов В.Е.

Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42
ani-vo@ya.ru

Ключевые слова: титан, электровзрывное легирование, науглероживание, оксид циркония, электронно-пучковая обработка

В последние десятилетия перспективы в области поверхностного упрочнения металлов и сплавов связываются с разработкой новых способов формирования нанокомпозитных слоёв, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами. Среди них можно выделить электровзрывное легирование (ЭВЛ) конденсированными частицами продуктов взрыва и последующую обработку высокоинтенсивными электронными пучками поверхности легирования. Целью настоящей работы являлось исследование структуры и фазового состава поверхностного слоя образцов технически чистого титана, подвергнутых электровзрывному науглероживанию совместно с порошком диоксида циркония и последующей электронно-пучковой обработке (ЭПО).

Материалом исследования являлись образцы технически чистого титана ВТ1-0. В качестве электропроводящего материала использовали углеграфитовые волокна (УГВ) углеродной ленты марки ЛУ-П/0,1-50 производства ООО «Аргон», г. Балаково. В область взрыва на поверхность УГВ помещали порошок диоксида циркония ZrO_2. Масса взрываемых полосок УГВ составляла 70 мг; масса навески порошка – 50 мг; поглощаемая плотность мощности при обработке – 5,5 ГВт/м^2. Часть образцов далее была обработана электронным пучком на установке «СОЛО», разработанной и созданной в ИСЭ СО РАН. Параметры обработки: энергия электронов 18 кэВ; частота следования импульсов пучка электронов 0,3 Гц; плотность энергии пучка электронов варьировалась в пределах от 45 до 60 Дж/см^2; длительность импульсов воздействия – от 100 до 200 мкс; количество импульсов воздействия – от 10 до 20. Выбранный интервал параметров облучения позволял осуществлять модификацию поверхностного слоя в режиме высокоскоростного плавления. Исследование морфологии и элементного состава поверхности обработки и поперечных шлифов осуществляли методами оптической (микроскоп OLYMPUS GX71) и сканирующей электронной («LEO EVO 50») микроскопии и измерения микротвердости на приборе HVS-1000A при нагрузке 0,98 Н с точностью ± 10 %.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что после ЭВЛ на поверхности образцов формируется покрытие с высоким уровнем неоднород-

ности распределения легирующих элементов (углерода и циркония). Анализ структуры поверхности выявил различающиеся по контрасту участки поверхности. Отчетливо видно, что на изображении поверхности образца выделяются участки, окрашенные в белый цвет, размеры которых изменяются в пределах от 5 до 30 мкм, и стержни темного цвета длиной от 10 до 50 мкм и толщиной от 2 до 4 мкм. После дополнительной обработки поверхности электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 45 Дж/см^2 (100 мкс; 10 имп.; 0,3 Гц) поверхность образца кардинальным образом изменяется. В центральной части зоны воздействия пучка электронов (область диаметром ~10 мм) исчезают микрокапли, микрократеры и микротрещины, рельеф поверхности выглаживается. Формируется поликристаллическая структура с размером зерен 5…15 мкм.

Облучение поверхности электровзрывного легирования электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 50 Дж/см^2 (100 мкс; 10 имп.; 0,3 Гц) сопровождается увеличением зоны гомогенизации поверхностного слоя образца до 15 мм. На поверхности выявляется поликристаллическая структура. Размер зерен изменяется в пределах от 15 до 30 мкм. В объеме зерен обнаруживается субзеренная структура с размерами, изменяющимися в пределах от 0,25 до 0,5 мкм. Увеличение плотности энергии пучка электронов до 60 Дж/см^2 (100 мкс; 10 имп.; 0,3 Гц) сопровождается формированием в поверхностном слое поликристаллической структуры с высоким уровнем разнозернистости. Размер зерен изменяется в пределах от 3 до 40 мкм. Мелкие зерна группируются в области. Последнее означает, что при данном режиме облучения в поверхностном слое титана протекает процесс динамической рекристаллизации. В крупных зернах выявляется субзеренная структура с размерами, изменяющимися в пределах от 250 до 500 нм. Увеличение длительности воздействия пучка электронов до 200 мкс при той же плотности энергии приводит к формированию более однородной зеренной структуры (размер зерен изменяется в пределах от 10 до 20 мкм).

Выявленные преобразования структуры и фазового состава поверхностного слоя технически чистого титана ВТ1-0, подвергнутого ЭВЛ и последующей ЭПО, способствует изменению механических характеристик данного слоя. Исследования показали, что микротвердость после обработки в режимах 1, 2 и 3 повышается в 5,2, 5,5 и 6,1 раз соответственно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты №11-02-12091-офи-м-2011, №11-08-98020-р_сибирь_а и №11-08-98036-р_сибирь_а).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОТОТИПОВ ВТСП ПРОВОДОВ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ RABITS МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ

Строев А.М., Черных И.А., Занавескин М.Л., Шавкин С.В., Шиков А.К., Раков Д.Н.

НИЦ «Курчатовский Институт» 123182, Москва, пл. Курчатова, д. 1
al.mi.stroev@gmail.com, igor.chernykh@gmail.com

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, ВТСП, RABiTS, YBCO

ВТСП провода второго поколения, являются на сегодняшний день одним из самых перспективных направлений развития технической сверхпроводимости и представляют огромный интерес для электротехники и электроэнергетики. Основное фундаментальное преимущество ВТСП проводов 2-го поколения перед первым поколением заключается в том, что благодаря наличию преимущественной ориентации кристаллитов сверхпроводящей фазы они обладают большей плотностью критического тока во внешних магнитных полях.

В качестве подложек для ВТСП 2-го поколения в нашей работе использовались текстурированные металлические ленты типа RABiTS с остротой текстуры $6\text{-}8^0$ производства ОАО "ВНИИНМ" им. академика А.А. Бочвара и подложки немецкой фирмы EVICO.

Нанесение буферных слоев и сверхпроводника осуществлялось методом импульсного лазерного нанесения из стехиометрических мишеней: CeO_2, Y_2O_3, YSZ (ZrO_2+Y_2O_3), YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). После нанесения слоя сверхпроводника образец покрывали слоем серебра для препятствования взаимодействию слоя ВТСП с воздухом. Были рассмотрены однослойные и многослойные архитектуры слоев NiW/Y_2O_3/YBCO, NiW/CeO_2/YBCO, NiW/Y_2O_3/YSZ/CeO_2/YBCO. Структурные и текстурные характеристики исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, дифракции обратно отраженных электронов, рентгеновской дифракции. Критические характеристики измерялись индуктивным и четырехточечным резистивным методами. Измерение четырехточечным методом проводилось на измерительном мостике шириной 1 мм.

Целью данной работы было определение условий нанесения пленочных покрытий, при которых происходит рост слоев со структурными и текстурными свойствами необходимыми для получения высоких критических характеристик. При этом острота текстуры буферных пленок была не хуже остроты текстуры подложек и составляла $6\text{-}8^0$.

Лучшие структурные и текстурные характеристики продемонстрировали образцы с применением многослойной буферной архитектуры. При использовании одного буферного слоя не удалось добиться стабильного эпитак-

сиального роста сверхпроводящего покрытия. В этом случае происходило отслоение ВТСП покрытия, связанное с окислением металлической подложки или с несоответствием кристаллических и тепловых параметров слоев.

С применением многослойной буферной архитектуры удалось достичь критическую температуру перехода 90 К при ширине перехода 2К. На прототипах ВТСП проводов был достигнут транспортный ток 60А/см (рис.1).

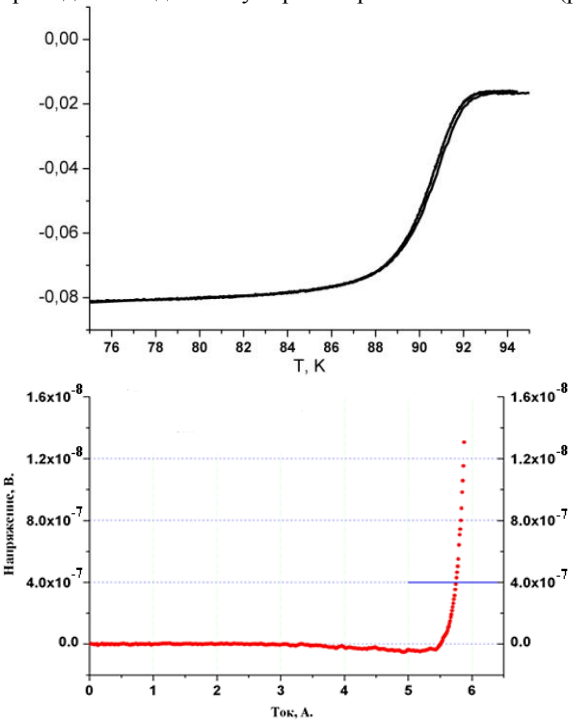


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры (сверху) и вольтамперная характеристика образца (снизу)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Bi С АММИАКОМ

Суровая В.Э.[1], Бугерко Л.Н.[2], Суровой Э.П.[2]

[1]Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650000 г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
[2]Кемеровский государственный университет,
Россия, 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6
epsur@kemsu.ru

Ключевые слова: наноразмерные пленки, висмут, нитрид висмута

Разработка принципиально новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды, а также изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях висмута и на его поверхности в атмосфере различных газов, представляет значительный интерес для физики и химии твердого тела.

В настоящей работе представлены результаты систематических исследований, направленные на выявление закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных пленках висмута различной толщины (d = 3 – 120 нм) в зависимости от времени воздействия газообразного аммиака (τ = 0,05 – 5400 ч) при T=298 К.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2\cdot10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок висмута (1 – 120 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок висмута определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы подвергали воздействию газообразного аммиака при температуре 298 К до окончания процесса взаимодействия. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим методами.

В результате исследований оптических свойств, пленок висмута было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок висмута до контакта с газообразным аммиаком существенно зависят от их толщины. По мере уменьшения толщины пленок висмута на спектрах отражения постепенно перестают проявляться характерные для висмута полосы отражения. Для пленок висмута толщиной $d < 28$ нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне λ = 190…1100 нм.

Полагая, что основным продуктом, который формируется на поверхности пленок висмута при их получении методом термического испарения в вакууме, является оксид висмута (III), коэффициент преломления которого составляет 2,63, коэффициент отражения для Bi_2O_3 должен составить величину ≈ 0,2 (20%).

При анализе спектров отражения пленок висмута установлено, что по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок висмута все в большей степени (при толщине пленки менее 28 нм практически полностью) определяются наличием пленок Bi_2O_3 на их поверхности.

Воздействие при температуре 298 К газообразного аммиака на сформированные при термическом испарении висмута на стеклянные подложки системы «висмут – оксид висмута (III)» приводит к существенным изменениям спектров поглощения и отражения образцов, которые зависят от первоначальной толщины пленок систем «висмут – оксид висмута (III)» и времени их взаимодействия с аммиаком.

По мере увеличения времени взаимодействия систем «висмут – оксид висмута (III)» с газообразным аммиаком на спектрах поглощения перестают проявляться полосы поглощения, характерные для висмута. Наряду с уменьшением оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет 3,68 эВ удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны нитрида висмута.

Было сделано предположение, что при взаимодействии газообразного аммиака с исследуемыми образцами основным продуктом является нитрид висмута: $2Bi + 2NH_3 = 2BiN + 3H_2$.

Для выяснения закономерностей процесса взаимодействия наноразмерных систем «висмут – оксид висмута (III)» с газообразным аммиаком были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения висмута в нитрид висмута $\alpha = f(\tau)$ при различных длинах волн.

Было установлено, что степень превращения систем «висмут – оксид висмута (III)» по мере уменьшения толщины и увеличения времени взаимодействия с аммиаком возрастает.

Кинетические кривые формирования нитрида висмута в зависимости от толщины образцов удовлетворительно описываются в рамках линейного $(a = K\tau + A)$, обратного логарифмического $(K/\alpha = B - \lg\tau)$, параболического $(a^2 = K\tau + B)$ и логарифмического $(a = K\lg(B\tau + 1))$ законов, где K – константа скорости формирования нитрида висмута (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСИСТЕМЫ Bi - MoO_3

Суровая В.Э.[1], Бугерко Л.Н.[2], Суровой Э.П.[2]

[1]Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, 650000 г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
[2]Кемеровский государственный университет, Россия, 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6
epsur@kemsu.ru

Ключевые слова: наноразмерные гетероструктуры, термические превращения, энергетические зоны

Отсутствие к настоящему времени информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на термостимулированные процессы в гетеросистемах Bi–MoO_3 ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования свойств индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоев Bi и MoO_3.

В настоящей работе представлены результаты исследований природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в индивидуальных и двуслойных наноразмерных слоях висмута, оксида молибдена (VI) различной толщины индивидуальных пленок Bi (d = 3-92 нм) и MoO_3 (d = 5-40 нм) в зависимости от времени теплового воздействия (τ = 0,05 – 2560 мин) при T = 373K.

Гетеросистемы Bi - MoO_3 готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем последовательного нанесения слоев MoO_3 (на предварительно нанесенный, на подложки из стекла) слой Bi, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59). Образцы подвергали термообработке в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки осуществляли гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами Bi, MoO_3 и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов, используя модифицированный метод Кельвина.

В результате исследования оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3, Bi и систем Bi - MoO_3 до и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки зависят от толщины каждого из слоев MoO_3 и Bi.

При анализе спектров зеркального отражения было установлено, что при последовательном уменьшении толщины пленок MoO_3 (в диапазоне d=33-8 нм) и увеличении толщины пленок Bi (в диапазоне d=45-92 нм) обнаружен «эффект просветления» - отражательная способность стеклянной под-

ложки уменьшается практически до нулевого значения при определенных длинах волн в диапазоне λ = 610-410 нм.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками Bi и MoO_3 в процессе приготовления систем Bi - MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем со спектрами поглощения, полученными суммированием спектров поглощения индивидуальных пленок Bi и MoO_3 аналогичной толщины.

Расчетные и экспериментальные кривые для всех образцов не совпадают. На экспериментальных кривых проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при λ ≈ 870 нм, наличие которого связано с формированием при приготовлении систем дополнительного количества центров $[e(V_a)^{++}e]$.

$$(V_a)^{++} + e \rightarrow [(V_a)^{++}e],\ e + [(V_a)^{++}e] \rightarrow [e(V_a)^{++}e],$$

где $(V_a)^{++}$ – анионная вакансия.

Для выяснения характера влияния пленок висмута на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем Bi-MoO_3 были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения.

В процессе облучения светом формируется U_ϕ положительного потенциала со стороны пленки MoO_3. Из анализа результатов измерений U_ϕ и КРП было установлено, что в области контакта оксида молибдена (VI) с висмутом образуется антизапорный слой. На основании измерений КРП, фотоЭДС, спектров поглощения и отражения построена диаграмма энергетических зон систем Bi - MoO_3 (рис.1).

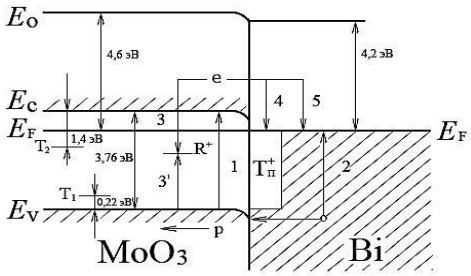


Рис. 1. Диаграмма энергетических зон системы Bi–MoO_3: E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_O – уровень вакуума, T_1, T_2 – уровни центров захвата, $T_П^+$ – уровни ПЭСК, R+ – центр рекомбинации

Наблюдаемые закономерности изменения висмутом оптических свойств MoO_3 соответствуют изложенной модели процессов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ

Сырцова Л.И[1)]., Ильиных И.А[1)].,Лёвина В.В[1)].,
Киселева Т.Ю[2)]., Жбанов В.А.[2)]

1) Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4
2) Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2
4elesta-90@mail.ru, vvlevina@gmail.com.

Ключевые слова: биметаллические металло-оксидные нанокомпозиты, межфазные взаимодействия, дисперсность, влияние состава

Использование металло-керамических композиционных наноматериалов, благодаря их уникальным свойствам, получает все более широкое распространение, при этом биметаллические металло-оксидные нанокомпозиты обладают лучшими каталитическими, магнитными и механическими свойствами, по сравнению с монометаллическими.

Целью работы являлось исследование синергетического влияния добавок Ni и Co в монометаллическую систему Fe-Al_2O_3 на закономерности формирования биметаллических металло-оксидных систем в ходе их получения химическими методами, а также фазовый состав и дисперсность получаемого продукта.

Исходными реагентами для получения металло-оксидных нанокомпозиций состава (% масс.): 65Fe-35Al_2O_3, 50Fe-15Ni-35Al_2O_3, 50Fe-15Co-35Al_2O_3 являлись железо-алюминиевые, железо-никель-алюминиевые и железо-кобальт-алюминиевые гидроксидные композиции, полученные соосаждением из растворов соответствующих нитратов щелочью (NaOH) при постоянном pH.

Fe-Al_2O_3, Fe-Ni-Al_2O_3, Fe-Co-Al_2O_3 нанокомпозиции получали восстановлением гидроксидных прекурсоров в печи сопротивления в атмосфере водорода при 400°C и 750°C; последние были выбраны на основании анализа результатов термогравиметрических данных.

Для определения характеристик нанокомпозитов были проведены термогравиметрические исследования, измерения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота, электронномикроскопический анализ. Исследование фазового состава исходных прекурсоров и конечных металло-оксидных композиций проводили методом мессбауэровской спектроскопии.

Рассмотрены кинетические закономерности формирования биметаллических металло-оксидных систем, а также межфазные взаимодействия в ходе их получения методами химического диспергирования.

Изучено влияние добавок Ni и Co в монометаллическую систему Fe-Al_2O_3 на дисперсность получаемых нанокомпозиций. Установлено, что добавление никеля способствует большему диспергирующему эффекту, чем добавление кобальта (рис. 1).

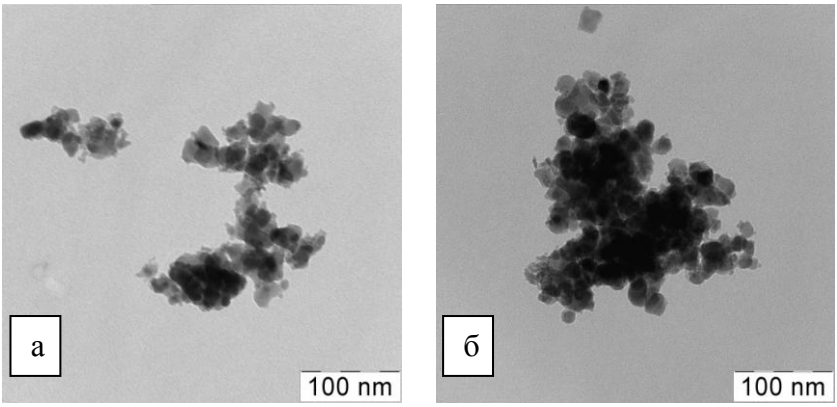


Рис. 1. Микрофотографии биметаллических металло-оксидных нанокомпозиций, восстановленных при 400°С, состава (% масс.):
а) 50Fe-15Ni-Al_2O_3 , б) 50Fe-15Co-35Al_2O_3

Показана возможность регулирования фазового состава Fe-Al_2O_3, Fe-Ni-Al_2O_3 и Fe-Co-Al_2O_3 нанокомпозиций в ходе их получения методами химического диспергирования

Проводится исследование эффективности использования полученных биметаллических металло-оксидных нанокомпозиций в качестве катализаторов синтеза углеродных нанотрубок в процессе пиролиза углеводородов.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОР ЗАДАННОЙ ФОРМЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ФОСФИДА ИНДИЯ

Сычикова Я.А.

Бердянский государственный педагогический университет
Ул. Шмидта 4, г. Бердянск, Запорожская обл., Украина
yanasuchikova@mail.ru

Ключевые слова: пористый InP, электрохимическое травление, кристаллографическая ориентация, механизм формирования пор

Большинство современных технологий построено на получении и использовании новых материалов. В последние годы все большее внимание привлекают наноструктуры, благодаря тому, что они обладают целым рядом уникальных свойств и имеют огромные перспективы технологического применения (создание сверхбольших интегральных схем, опто- и наноэлектроника, микроинтегральная сенсорика, сильноточная электроника).

Исходным материалом для получения слоев пористого фосфида индия служили пластины *n*-InP (100) и *n*-InP (111), которые были изготовлены методом Чохральского в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Образцы пористого фосфида индия изготовлялись методом анодного электрохимического травления.

Массивы пор, имеющих треугольную форму, были сформированы на кристаллах *n*-InP с ориентацией поверхности (111) в водно-фторидном растворе (рис. 1а). Размер пор составляет от 0,05 до 1 мкм, что обозначает формирование макропористого слоя фосфида индия. В некоторых местах наблюдается более плотное скопление пор. Это может быть связано с локализацией поверхностных дефектов и выходом дислокаций на поверхность кристалла. В кристаллах с ориентацией поверхности (100) ямки травления имеют форму, близкую к квадратной (рис. 1б). Некоторые поры в данном случае демонстрируют круглое поперечное сечение. Это связано с тем, что процесс травления был прерван раньше, чем произошло бы утончение стенок пор до образования квадратных фигур травленияНа рисунке можно видеть упорядоченный ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического фосфида индия. Поры проросли по всей поверхности слитка. Размер пор составляет в среднем 40нм, что свидетельствует о том, что данная структура является наноразмерной.

Как показывает эксперимент, форма пор практически не зависит от условий травления, а определяется кристаллографической ориентацией исходного кристалла.

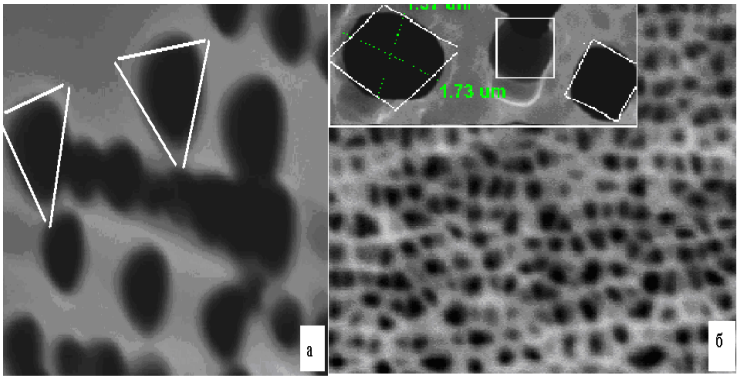


Рис. 1. Самоорганизация роста пор на поверхности фосфида индия:
а) ориентация (111), б) ориентация (100)

Начальная стадия электрохимического растворения одинакова для кристаллов InP с различной кристаллографической ориентацией. При наложении к электролитической ячейке внешнего напряжения начинается травление тех областей, где наблюдается наличие поверхностных дефектов. При отсутствии таковых происходит хаотическое образование пор по всей поверхности кристалла. Образуется нерегулярный тонкий слой пор (0,5 -5 нм). На следующем этапе начинается рост пор вглубь подложки. На этом этапе кинетику образования пор будет определять кристаллографическая ориентация кристалла.

В данной работе продемонстрировано зависимость формы ямок травления фосфида индия от ориентации поверхности полупроводника. Предложен механизм формирования пор заданной формы, который подтверждается исследованиями образцов на растровом электронном микроскопе. Для образцов, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), система пор имеет сложный характер, так как состоит из двух типов пор – направленных вдоль кристаллографических направлений и по линиям тока. В случае кристаллографической ориентации подложки (100) структура пор имеет более регулярный характер, поры мелкие (до 40 нм) и плотно упакованные, прорастающие вглубь подложки длинными взаимопараллельными каналами. Такие поры имеют преимущественно форму, близкую к квадратной.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-РЕЛАКСОРОВ

Таланов М.В.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
tmikle-man@mail.ru

Ключевые слова: сегнетоэлектрики-релаксоры, гистерезис, электромеханические свойства

Для создания энергоэффективных актюаторов необходимы материалы с высокими значениями констант электромеханической связи и пьезоэлектрических коэффициентов. На сегодняшний день наиболее перспективной основой при создании таких устройств являются твердые растворы (ТР) на основе сегнетоэлектриков-релаксоров ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) и $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)) и $PbTiO_3$(PT), находящиеся вблизи морфотропной фазовой границы [1]. Известно [2], что эти высокоэффективные материалы под действием электрического поля (Е) претерпевают необратимый фазовый переход, что отражается на характере проявления электромеханических свойств. Так, в ряде работ [3,4] сообщалось о принципиальных отличиях кривых зависимостей деформации (ξ) кристаллов PMN-30PT, PZN-8PT от электрического поля, приложенного в биполярном и монополярном режиме. Целью данной работы явилось выявление особенностей формирования электромеханических свойств керамик многокомпонентной системы на основе PMN, PZN, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ и PT при различных режимах приложения электрического поля.

Объектом исследования выступили керамики многокомпонентной системы PMN-PNN-PZN-*x*PT (x ÷ 0.25-0.40), легированной Ba. Для измерения упругой деформации, индуцированной приложенным к пьезоэлементу постоянным смещающим электрическим полем E, использовался специально сконструированный стенд. Стенд включал в себя: прецизионную микрометрическую стойку для закрепления пьезоэлемента и измерительного датчика; стабилизированный источник электрического напряжения; гальваномагнитный дилатометр с цифровой индикацией показаний. Измерения проводились в квазистатическом режиме в диапазоне E ÷ ±12кВ/см.

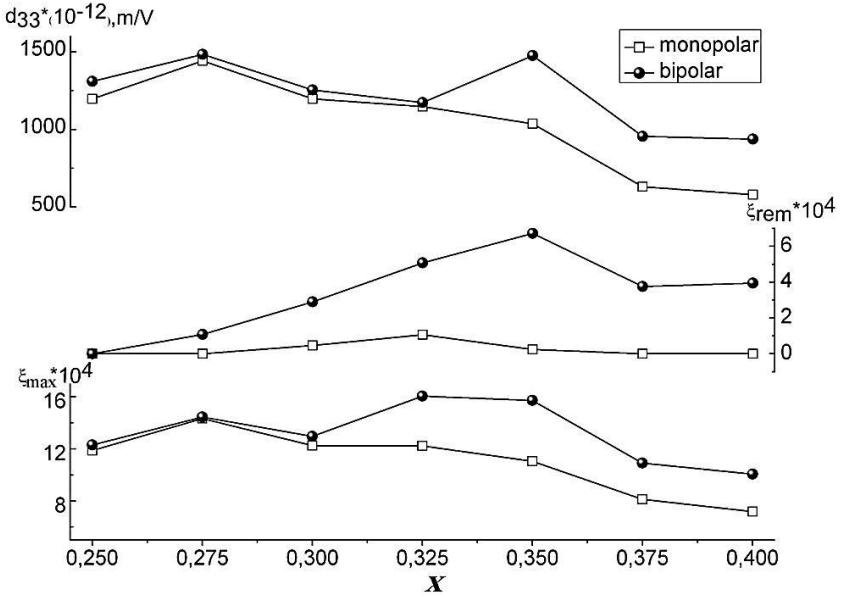


Рис. 1. Зависимости d_{33}, ξ_{rem}, ξ_{max} от содержания PT(x), полученные при различных режимах

На рис. 1 представлены зависимости пьезоэлектрического коэффициента d_{33}, остаточной и максимальной деформации ξ_{rem} и ξ_{max}, соответственно, от содержания PT (x), полученные при различных режимах. Установлено, что в керамиках с содержанием $x < 0.30$ кривые $\xi(E)$, полученные как при биполярном, так и при монополярном режиме, характеризуются практически отсутствующим гистерезисом и близкими значениями максимальной ξ. Гетерофазным ТР (с $0.30 \leq x < 0.375$) свойственен ярко выраженный гистерезис ξ и значительно большие (до 30%) значения максимальной ξ в биполярном режиме (по сравнению с монополярным). Указанные особенности связываются с эволюцией доминирующих вкладов в $\xi(E)$: от электрострикционных к пьезоэлектрическим при увеличении содержания PT.

Литература

1. S.-E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **82**, 804 (1997).
2. F. Bai, N. Wang, J. Li at all. J. Appl. Phys. **96**, 1620 (2004).
3. D. Viehland, J. Li. J. Appl. Phys. **92**, 7690 (2002).
4. D. Viehland. J. Appl. Phys. **88**, 4794 (2000).

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ In_2O_3, ПОЛУЧЕННЫЕ АВТОВОЛНОВОЙ РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $In – In_2O_3$

Тамбасов И.А., Мягков В.Г.

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирское отделение Российской академии наук, Россия, 660036 г. Красноярск Академгородок, 50, строение 38
tambasov_igor@mail.ru, miagkov@iph.krasn.ru

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид индия, окисление

В настоящее время прозрачные токопроводящие тонкие пленки чистого и легированого различными элементами In_2O_3 широко применяются в газовой сенсорике, тонкопленочных прозрачных транзисторах, плоских дисплеях, электрохромных устройствах, солнечных элементах и т.д. [1 – 3]. К настоящему времени развиты различные методы приготовления плёнок на основе In_2O_3, включающие: термическое вакуумное осаждение, магнетронное распыление, импульсно-лазерное осаждение, газофазное осаждение, послойное атомное осаждение, золь-гель метод и др. Также существует методы вакуумного термического напыления чистого индия с последующим термическим окислением при атмосферном давлении. Однако эти методы требуют при осаждении нагрев подложки до 500°C или последующий отжиг осажденных пленок при температурах до 700°C. Эти условия накладывает определенные трудности при синтезе пленок оксида индия на термочувствительных подложках. Также данные методы изготовления требуют дорогого технологического оборудования и не просты для реализации. Поэтому, разработка низкотемпературных недорогих и простых методов получения тонких пленок оксида индия – является актуальной проблемой.

В данной работе описан синтез тонких пленок In_2O_3 методом низкотемпературной автоволновой реакцией окисления в низком вакууме до 0.5 Торр. Представлены исследования структурных и электрических характеристик полученных пленок.

Исходные пленки $In + In_2O_3$ были получены термическим осаждением чистого индия на стеклянные подложки в вакуумной камере при давлении 1.5 Торр при комнатной температуре. Твердофазную реакцию окисления исходных $In + In_2O_3$ пленок проводили путем нагревания подложки до 200ºC, со скорость нагрева выше ~ 1K/сек при давлении 1.5, 0.9, 0.5 Торр. При таких условиях нагрева реакция проходила в автоволновом режиме (волной горения) со скоростью v ~ 0.5 см/сек. Автоволновой режим заключался в образовании на всю толщину плёнки In_2O_3 зародыша, который самоподдерживающим способом распространялся по всей поверхности образца (рис. 1).

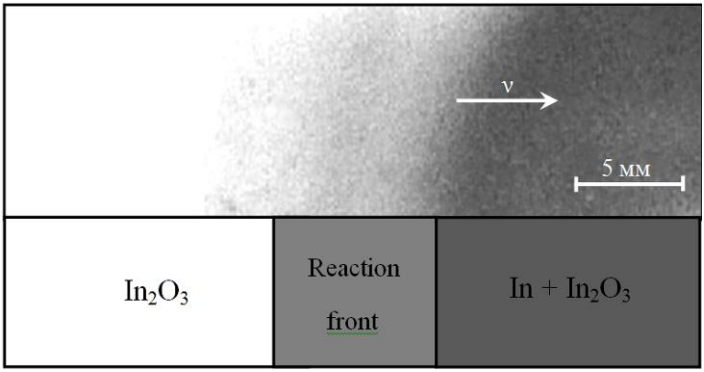


Рис. 1. Снимок (вверху) и схематическое изображение автоволнового режима окисления (внизу)

Разработана низкотемпературная технология получения In_2O_3 пленок, основанная на термическом испарении чистого индия в низком вакууме до 0.5 Торр и последующим нагревом до 250ºС.

Определены температура инициирования T_0 = 180ºС и скорость нагрева (> 1К/сек) выше которой существует автоволновой режим синтеза In_2O_3 пленок в диапазоне давлений в вакуумной камере (1.5 - 0.5) Торр.

Показано, что после прохождения волны окисления слой продуктов реакции содержит кубическую In_2O_3 фазу, которая распределена однородно как по поверхности, так и по глубине с характерным размером зерна 20 – 40 нм.

Лучшие характеристики пленок оксида индия были получены в вакууме 0.5 Торр, имели высокую оптическую прозрачность и удельное электрическое сопротивление $1.8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

Литература

1. C.G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells **91**, 1529 (2007).
2. S.-Y. Han, G.S. Herman, Chin-hung Chang. J. Am. Chem. Soc. **133**, 5166 (2011).
3. R.E Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D Hong, J.F Wager, D.A. Keszler, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 2810 (2004).

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$

Теджетов В.А.[1], Гармаш В.М.[2]

[1]ИМЕТ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49;
[2]НИТУ МИСиС, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4
velmurad@yandex.ru, garmash1@mail.ru

Ключевые слова: кристаллические сцинтилляторы, люминесценция, ионизация центров свечения, микротвёрдость

Силикат лютеция легированный церием является кристаллическим сцинтиллятором с крайне удачно сочетающими физическими и люминесцентными свойствами. Потенциально этот материал способен заменить $NaI:Tl^+$, занимающий на данный момент ведущее положение среди сцинтилляционных кристаллов. Основной проблемой его применения по-прежнему остаётся значительное послесвечение, существенно снижающее временное разрешение детекторов, природа которого до сих пор не ясна. Основной задачей данной работы являлся поиск способов запасания светосуммы кристаллом и путей её высвобождения.

В работе получены и проанализированы спектры поглощения и люминесценции монокристаллов $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$. Исследована микротвёрдость материала под воздействием УФ-излучения, и проведены исследования влияния одноосной механической деформации сжатия на выход люминесценции. Обнаружена ранее не наблюдавшаяся связь между механическими деформациями монокристалла и люминесценцией ионов церия. Наблюдаемым эффектам дано объяснение в рамках модели ионизации центра люминесценции Ce^{3+} до состояния Ce^{4+}. Отличия данного эффекта на макро- и микроуровне связаны с различными механизмами локализации энергии возбуждения в кристалле.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Телятников Е.Д., Забияка И.Ю., Пустовая Л.Е.

Россия, Донской государственный технический университет
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина 1
telatnikov@bk.ru, zabiyakaigor@gmail.com, lapus1@yandex.ru

Ключевые слова: наноразмерные сорбенты, седиментация, сорбционная емкость, очистка сточных вод

Острейшей проблемой современности является охрана окружающей среды, и, в частности, охрана водных ресурсов. Это связано с ухудшением качества природных источников водоснабжения, что требует значительных затрат на водоочистку на станциях водоснабжения. Основной вклад в загрязнение гидросферы вносит производственная деятельность. Проводимая в настоящее время модернизация производства в нашей стране, внедрение новых высоких технологий привносят в окружающую среду и новые типы загрязнений. Особенно опасными представляются малоизученные виды наноразмерных загрязнителей. Появление новых опасных производственных факторов делает чрезвычайно актуальным разработку и усовершенствование методов защиты окружающей среды, учитывающих современные тенденции, как промышленного производства, так и экологической защиты. Чаще всего используется сорбционный метод очистки сточных вод. Наиболее перспективными для этих целей, как с экологической, так и с экономической точек зрения, являются природные сорбенты. В нашей стране имеются их большие запасы. Они имеют хорошие физико-химические характеристики, высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства, дешевы, Особый интерес, связанный с составом и областью применения, представляют цеолитсодержащие породы.

Известно, что свойства частиц во многом определяются их дисперсностью, т.е. размером. Этим объясняется большое значение дисперсионного анализа для современной техники, агрономии, медицины, и в первую очередь, для новых бурно развивающихся областей промышленности связанных с нанотехнологиями, а также вопросами экологической безопасности [1, 2]. В связи с этим актуальным представляется исследование физико-химических свойств наноразмерных природных сорбентов.

В качестве объектов исследования выбраны природные материалы, добываемые в Ростовской области и Краснодарском крае – антрацит и цеолитсодержащие опоки. Антрацит Гуковского каменноугольного месторождения Ростовской области был предварительно обработан механофизическим синтезом в шаровой мельнице с использованием яшмовых шаров в водной среде. Дисперсный состав был исследован седиментометрическим методом на CPS Disc Centrifuge DC 24000. Установлено, что индекс полидисперсности

частиц антрацита (Dw/Dn) - 3,7, для Краснодарской опоки - 16,9, Ростовской – 18,2. Частицы антрацита (~ 30%) имеют средний диаметр ≤ 400, а частицы опок имеют средний диаметр ~ 50÷70 нм (~ 65%). Таким образом, частицы опок и антрацит являются наноразмерными и можно ожидать наличия высокой сорбционной активности исследуемых образцов, т.к. она тем выше, чем более развита сорбирующая поверхность.

Исследования адсорбционной активности опок и антрацита проводили по ГОСТ 4453-74 по метиленовому синему спектрофотометрическим методом на спектрофотометре ЮНИКО 1201. Показано, что адсорбционная активность Ростовской опоки составляет ~ 200 мг на 1 г сорбента, Краснодарской ~ 190 мг, антрацита ~90 мг.

Для сравнения, следует отметить, что только некоторые промышленно выпускаемые марки активированных углей (БАУ-А, измеренная нами для сравнения имеет емкость ~250 мг) достигают сорбционной емкости до 300 мг на 1 г сорбента.

Поскольку установлено, что большими сорбционными свойствами обладают опоки, была проведена качественная оценка сорбционной активности опок по отношению к различным катионам. Установлено, что ионы железа при контакте сорбента с модельным раствором полностью сорбируются, раствор индикатора желтой кровяной соли не дает характерного окрашивания в синий цвет при взаимодействие с раствором, слитым с осадка. Качественную оценку сорбционной активности опок по отношению к катионам кобальта, никеля, меди и хрома(III) определяли путем смешения соответствующего раствора соли с опокой. После перемешивания и отстаивания, сравнивали окраску с контрольным образцом раствора соли.

В результате эксперимента было установлено, что ионы кобальта, никеля и меди не сорбируются опоками, а ионы хрома(III) полностью сорбируются при длительном контакте.

Обезжелезивание с помощью опок может быть использовано в процессе доочистки сточных вод промышленных предприятий [1, 2].

Литература

1. Л.Е. Пустовая Б.Ч. Месхи Нанотехнологии. Безопасность. Экология: учеб.пособие - Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2011.
2. Л.Е. Пустовая Б.Ч. Месхи Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учеб.пособие - Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2008.

СРАВНЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ДВУХФАЗНОЙ СТАЛИ И НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРИП – СТАЛИ

Терентьев В.Ф.[1], Ящук С.В.[2], Кораблева С.В.[1], Просвирнин Д.В.[1], Недбайло А.Б.[1], Родионова И.Г.[2]

[1]ИМЕТ РАН, Москва, fatig@mail.ru;
[2](ЦФМК) ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, Москва

Ключевые слова: двухфазные стали, трип – стали, механические свойства, циклическая прочность

Двухфазные и низколегированные трип – стали являются перспективными материалами для производства легковых автомобилей (передние лонжероны, укрепления центральной стойки, пороги) [1]. Двухфазные стали используются вместо низкоуглеродистых сталей, трип – стали - в конструкциях кузова автомобилей для смягчения последствий прямых столкновений автомобилей, так как поглощают большую энергию удара за счет трип – эффекта [2, 3]. В настоящей работе проведено сравнение статических и циклических механических свойств тонколистовой двухфазной низколегированной стали и низколегированной многофазной трип – стали в состоянии поставки с близкими значениями предела текучести. Структура стали DP 600 состояла из феррита и мартенсита, который располагался преимущественно по границам ферритных зерен, структура стали TRIP 700 – из феррита, бейнита и остаточного аустенита. В таблице 1 приведен химический состав, в таблице 2 - механические свойства исследованных сталей. Все механические свойства определялись на плоских образцах с длиной рабочей части 20 мм и шириной 7 мм.

Таблица 1. Химический состав двухфазной стали DP 600 и трип – стали TRIP 700

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Al
DP600	0,078	0,26	1,64	0,44	0,029	0,053	0,127	0,047
TRIP700	0,177	0,32	1,54	0,02	0,03	0,02	-	1,35

Из таблицы 2 видно, что, в то время как разница между пределом прочности стали TRIP 700 и стали DP 600 составляет ~ 150 МПа, значения условных пределов текучести этих сталей практически одинаковы (разница ~ 15МПа). Испытания на усталость в условиях повторного растяжения с асимметрией цикла R = 0,1 и с частотой 30 Гц показали, что предел выносливости σ_R, стали TRIP 700 составляет 530 МПа, а стали DP 600 – 480 МПа.

Таблица 2. Механические свойства двухфазной стали DP 600 и трип – стали TRIP 700

Сталь	Толщина, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_в$	δ,%	σ_R, МПа
TRIP700	1, 2	465	789	0,59	36,2	530
DP 600	1,0	450	640	0,70	31,0	480

Ограниченная долговечность во всем исследованном диапазоне циклических напряжений больше у стали TRIP 700 (рис. 1). Более высокие характеристики циклической прочности стали TRIP 700 связаны с тем, что у этой стали более высокий предел прочности и повышенная пластичность. Кроме того, поскольку все кривые усталости получены при напряжениях выше статического предела текучести, у стали TRIP 700 в процессе циклического деформирования проявляется трип – эффект, за счет частичного превращения остаточного аустенита в мартенсит деформации.

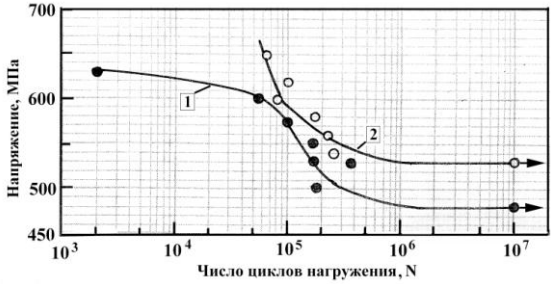


Рис. 1. Кривые усталости стали DP 600 (1) и стали TRIP 700 (2)

Литература

1. *Kwon O., Lee K., Kim G. et. al.* New Trends in Advanced High Strength Steel Developments For Automotive Application // Materials Science Forum Vols. 638 – 642 (2010), p. 136 – 141;
2. *Терентьев В.Ф., Кораблева С.А.* Сопротивление усталости высокопластичных TRIP – и TWIP – сталей (обзор) // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 2, с. 2- 8;
3. *Филиппов М.А., Литвинов В.С., Немировский Ю.Р.* Стали с метастабильным аустенитом. М.: Металлургия, 1988, 256 с.

МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ФОСФОРА В ГЕРМАНИИ

Тимофеев Н.М., Кобелева С.П., Кузмин Д.А., Щемеров И.В., Юрчук С.Ю, Выговская Е.А.

«Национальный исследовательский технологический институт «МИСиС» 129049, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.
kob@misis.ru

Ключевые слова: солнечная энергетика, диффузия, нанотехнологии

Многокаскадные солнечные элементы позволяют максимально эффективно преобразовать солнечную энергию в электрическую за счет увеличения доли поглощенной энергии. В гетероструктурных многокаскадных фотоэлементах на основе соединений A^3B^5 достигнута эффективность более 30 % в условиях концентрированных солнечных потоков. Для трехкаскадных солнечных элементов (СЭ) ширина запрещенной зоны для максимального заполнения солнечного спектра должна составлять последовательно 2,0/1,4/0,7 эВ. Это обстоятельство наряду с большим значение подвижности носителей заряда определило возможность использования в качестве элемента первого каскада германия. P-n переход при этом формируется диффузией фосфора в легированную галлием подложку. Многочисленные исследования процессов диффузии легирующих примесей в германии и кремнии показывают существенную зависимость коэффициента диффузии от концентрации примеси, особенно в тех областях профиля распределения примеси, в которых концентрация превышает собственную концентрацию подвижных носителей заряда при температуре проведения диффузионного процесса. Разнообразие литературных данных по механизмам диффузии P в Ge указывает на зависимость диффузионного процесса от условий проведения диффузии и состояния матрицы.

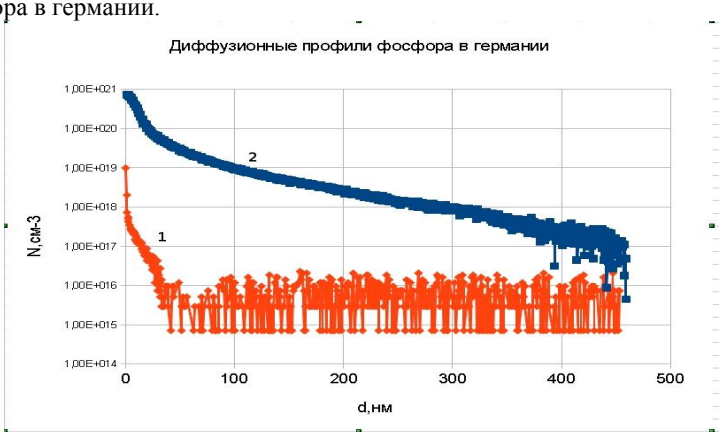
В работе экспериментально и теоретически анализировали диффузионные профили P в Ge. Диффузия фосфора и выращивание структур первого каскада СЭ проведены из газовой фазы в реакторе Veeco E450. Профили распределения фосфора в германии измеряли методом ВИМС на установке PHI-6600. Исследованы две структуры — германий, легированный фосфором при $T=635^oC$ (2,5 мин) в потоке фосфина 800 $см^3$/мин (№ 1), и трёхслойная структура, включающая слой Ge, легированного P в аналогичных условиях, и два буферных наноразмерных слоя с составом InGaP(Si) и InGaAs(Si) (№2).

Расчеты профилей легирования проведены численным методом в одномерном приближении. Были рассмотрены три базовые модели:

- Модель с независимым от концентрации электронов коэффициентом диффузии
- Модель с кубической зависимостью коэффициента диффузии от концентрации электронов (диффузия с участием трехкратно заряженных вакансий Ge)

- Модель с квадратичной зависимостью коэффициента диффузии электронов (диффузия с участием двукратно заряженных вакансий Ge)

На рисунке приведены экспериментальные профили распределения фосфора в германии.



В обоих случаях выделяются два участка, так что описать одной моделью такие профили не представляется возможным. Предложено ввести в расчеты коэффициента диффузии координатную зависимость концентрации вакансий матрицы, профили которых зависят от состояния поверхности германия. Обсуждается так же влияние поля p-n перехода на диффузионные процессы.

Литература

1. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные деффекты в полупроводниках. – Л.:Наука, 1972. – 384 с.
2. Thomas Canneaux , Daniel Mathiot, Jean-Pierre Ponpon, Yann Leroy. //Thin Solid Films 518 (2010) 2394–2397.
3. S.Brotzmann, H. Bracht// J. of Appl. Phys 103 (2008) p. 033508 1-7.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ АМОРНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al- Ni-Fe-La ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Тодорова Е.В., Бахтеева Н.Д., Просвирнин Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Ленинский проспект 49, bach2010@imet.ac.ru

Ключевые слова: аморфные сплавы, морфология поверхности разрушения, венозный узор, области сдвига

Образцы из аморфных сплавов $Al_{85}Ni_9Fe_1La_5$ $Al_{85}Ni_8Fe_3La_4$ $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$ $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ в виде лент длиной 15 мм, шириной 350÷1200 мкм и толщиной порядка 20 мкм, подвергали одноосному растяжению со скоростями 0,01, 0,1, 1 и 10 мм/мин до разрушения при комнатной температуре на испытательной машине Instron MikroTester 5848. Для всех сплавов в указанном интервале скоростей деформации характерным является высокие предел упругости и предел текучести, низкая пластичность. Установлено, что при увеличении скорости деформации от 0,01 до 10 мм/мин предел прочности возрастает на 37-56 %. Максимальное значение напряжения разрушения $\sigma_в$=1,05 ГПа получено на ленточных образцах сплава $Al_{85}Ni_9Fe_1La_5$ с минимальной площадью сечения при максимальной скорости деформирования.

Поверхности разрушения изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU. Деформация при комнатной температуре во всем диапазоне скоростей деформирования является негомогенной. В сплавах с содержанием железа 1-2 ат.% на поверхности разрушения наблюдали округлые зоны с трещиной в центре (фокус деформации, в котором зарождается разрушение); гладкие зоны скола и зоны венозного узора, в которых разрушение завершается. Разрушение является хрупким.

При увеличении содержания железа до 3-4 ат. % и снижении никеля до 7-8 % (при одновременном увеличении ширины лент) дополнительно появляется зона складчатого рельефа, характерного для множественного ветвления и распространения трещины с высокой скоростью. Террасная составляющая в изломе свидетельствует о зарождении и развитии трещин в нескольких плоскостях. При этом заметно увеличивается площадь поверхности разрушения. Возрастает роль поверхностных дефектов как концентраторов напряжений, от которых развиваются трещины, что вызывает преждевременное катастрофическое разрушение образцов. Смешанный тип излома свидетельствует о развитии хрупкого разрушения с незначительной долей вязкой составляющей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-03-00622-а.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЧАСТИЦ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ

Токарев А.М., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9
trig-ger@list.ru, m.yu.kor@gmail.com

Ключевые слова: моделирование, наночастицы, осаждение, центробежное поле

Осаждение коллоидных частиц используется для получения фотонных кристаллов, пленок на подложках и др. Рабочие характеристики и качество получаемых пленок определяются правильностью расположения частиц в осажденных слоях.

При седиментации частиц диаметром 100-300 нм из-за малой скорости процесс занимает достаточно много времени. Из-за внешних воздействий часто образуются структуры, содержащие локальные области со случайной упаковкой частиц. Осаждение частиц можно значительно ускорить центрифугированием, что снижает влияние внешних воздействий.

Математическое моделирование позволяет прогнозировать образование упорядоченных структур при осаждении и агрегации частиц в зависимости от природы и размера частиц, условий проведения процесса.

В данной работе было проведено 3D-моделирование осаждения монодисперсных частиц SiO_2 диаметром 300 нм в водной среде в центробежном поле. Моделирование проводилось с использованием метода динамики Ланжевена. Центрифугирование моделировалось с учетом ускорения - 8 000 g, что соответствует скорости вращения ~20000 об/мин. Временной шаг был равен $1{,}324 \cdot 10^{-7}$ с. ζ-потенциал частиц варьировался от 0 до -50 мВ. Объемная доля частиц в модельной ячейке составляла 0,2. Проводилось моделирование необратимой и обратимой коагуляции частиц как при образовании агрегатов в объеме, так и в осажденном слое.

При проведении моделирования в условиях необратимой коагуляции формируются структуры с менее плотным расположением частиц (рис. 1). Это связано с невозможностью разрыва связей между агрегировавшими частицами, а значит, отсутствия свободной реорганизации частиц для более равномерного заполнения объема. В случае обратимой коагуляции происходило образование структур с более плотной упаковкой частиц, достигающей 0,60.

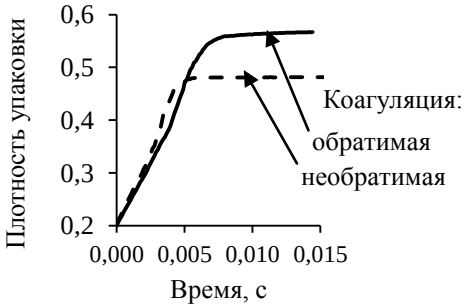


Рис. 1. Зависимости плотности упаковки частиц в осажденном слое от времени при обратимой и необратимой коагуляции;
ζ-потенциал: -20 мВ

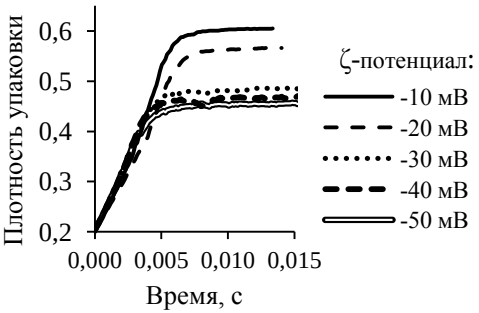


Рис. 2. Зависимость плотности упаковки частиц в осажденном слое от времени при обратимой коагуляции

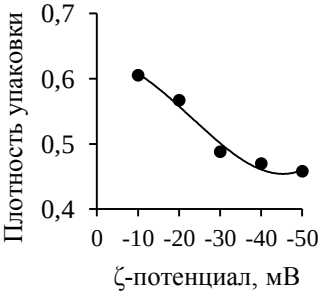


Рис. 3. Зависимость плотности упаковки частиц от ζ-потенциала при обратимой коагуляции; время – 0.012 с

Наблюдалась зависимость плотности упаковки частиц в осажденном слое от их ζ-потенциала (рис. 2). При низких значениях ζ-потенциала плотность упаковки резко уменьшалась с увеличением абсолютной величины ζ-потенциала. Это можно объяснить ростом силы отталкивания частиц и увеличением толщины прослоек между агрегированными частицами в осажденном слое. При более высоких абсолютных значения ζ-потенциала, превышающих -30 мВ плотность упаковки частиц в осажденном слое не превышала 0,50 и незначительно снижалась с ростом заряда частиц (рис. 3).

Таким образом, показано, что для моделирования осаждения частиц в центробежном поле целесообразно проводить расчеты по алгоритму обратимой коагуляции. Плотность упаковки частиц в осажденном слое резко снижается с ростом абсолютной величины ζ-потенциала частиц при низких зарядах частиц и менее интенсивно - при ζ-потенциалах частиц, превышающих -30 мВ.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ МЕДЬ-БОР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Труханов П.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Бондарев А.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

trukhanovpavel@yandex.ru, kiruhancev-korneev@yandex.ru

Ключевые слова: наноструктурные покрытия

Изготовление покрытий трибологического назначения является приоритетным направлением в производстве современных антифрикционных материалов, которое позволяет сочетать низкие коэффициент трения и скорость износа поверхностных слоёв с высокими механическими свойствами материала-основы. Значительный интерес представляет получение покрытий в системах Me-B. Исследования в системе Cr-B показали, что с увеличением содержания B происходит увеличение твердости до 4 раз по сравнению с Cr[1], в покрытиях Al-Mg добавление B приводит к измельчению структуры и росту твердости с 7 до 31 ГПа[2]. В композиционных материалах на основе алюминия бор обеспечивает высокие трибологические свойства за счет образования твердой смазки B_2O_3 на поверхности материала при работе на воздухе[3]. В покрытиях на основе меди минимальный коэффициент трения достигается при ее содержании на уровне 71% [5]. А в объемных материалах Cu-B бор позволяет увеличить твердость Cu основы более чем в 20 раз [4]. Таким образом, целью данной работы являлось получение покрытий Cu-B и изучение их структуры и свойств.

Покрытия наносились на подложки из стали 12Х18Н10Т и кремниевые пластины КЭФ-4.5 (100) методом магнетронного напыления. В работе использовались литая Cu и мозаичные Cu-B мишени, состоящие из фиксированного количества сегментов Cu, Cu-15%B, Cu-34%B. Сегменты были изготовлены по технологии порошковой металлургии. Осаждение покрытий велось в среде Ar при давлении 0.1 Па в течение 30 минут, температура подложки составляла 300°C. Химический состав и характер распределения элементов по глубине покрытий были определены на оптическом эмиссионном спектроскопе тлеющего разряда Horiba Jobin Yvon Profiler 2. Для оценки морфологии покрытий использовался растровый электронный микроскоп Hitachi 3400 N. Рентгенофазовый анализ покрытий был проведен на приборе D8 Advance Bruker. Механические свойства измерялись с помощью нанотвердомера Nanohardness Tester, CSM Instruments. Трибологические испытания проводились по схеме стержень-диск при комнатной температуре на машине трения Tribometer, CSM Instruments. Дорожки износа изучались на оптическом профилометре Veeco WYKO NT 1100.

Анализ элементных профилей образцов показал, что толщина покрытий составляла от 0.8 до 3 мкм, основные элементы в покрытиях распределены равномерно по глубине, содержание B находится в пределах от 0 до 30 ат. %, а концентрация кислорода не превышает 5 ат. %. При помощи РЭМ были получены изображения структуры покрытий Cu и Cu-B, из которых видно, что введение B приводит к увеличению плотности покрытий. Результаты механических испытаний показали, что с увеличением содержания B твердость, упругое восстановление и показатель пластичности монотонно возрастают.

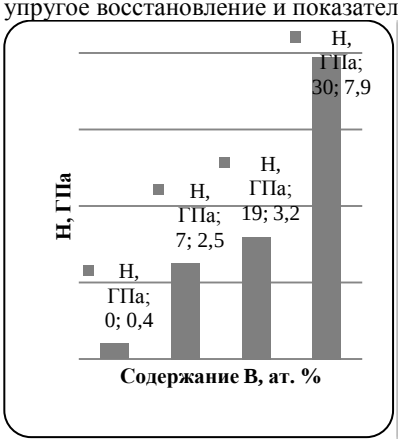


Рис. 1. Зависимость твердости (H) покрытий от содержания B



Рис. 2. Зависимость трибологических свойств от содержания B

Минимальный коэффициент трения был получен для образца Cu-7 ат. % B и составил 0.2, что в 2 раза меньше, чем у покрытия Cu. Дальнейший рост содержания B привел к увеличению коэффициента трения. Также было установлено что, введение оптимального количества B увеличивает износостойкость покрытий более чем в 2 раза (рис. 2).

Таким образом, покрытия в системе Cu-B обладают высокими механическим и трибологическим свойствами и могут служить для снижения трения в подшипниках, втулках, поршнях, распределительных валах и других деталях машин.

Литература

1. M. Mori et al. /Scripta mater. 44 (2001) 2035–2038
2. Z. Wu et al. / Vacuum 85 (2010) 541-545
3. B. Li et al. / Int J Refract Met H 29(2011) 177–183
4. C. P. Lungu et al. / 7th Int. Conf. Coat.in Manufacturing Eng., 2008
5. Y. Wu et al. / Journal of Alloys and Compounds 527 (2012) 184– 187

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЖИДКОСТЕЙ ТИПА ARMCAP

Трухина М.В.[1], Гнатюк Т.В.[2], Кузьмин М.О.[1], Провоторов М.В.[1,2]

[1]РХТУ имени Д.И. Менделеева
123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20;
[2]ЗАО «Перспективные технологии»
141400, г. Химки, ул. Рабочая, д. 2а, корп. 1
truheniy-mv@yandex.ru, gnatyukt@gmail.com, provotorov_mv@mail.ru

Ключевые слова: наножидкости, наноалмазы, углеродные нанотрубки

Известно, что системы неагломерированных наночастиц, в отличие от их агрегированного состояния, до типичных размеров порядка нескольких микрон можно отнести к высокоэнергетическим продуктам с концентрацией (плотностью) энергии порядка нескольких МДж/л [1]. Это поверхностная составляющая этой энергии. Поэтому для сохранения наночастиц в практически дезагрегированном состоянии требуется специальная защитная дисперсионная среда. Потенциал использования подобного рода защитных сред демонстрирует недавно появившийся на рынке продукт ArmCap, разработанный компанией ЗАО «Перспективные технологии» [2]. Новая технология получения этого продукта обеспечивает нахождение наночастиц практически в дезагрегированном состоянии. Это достигается тем, что эти наночастицы вводятся в жидкую дисперсную среду практически сразу же после их образования [3]. Однако данный продукт пока остается малоизученным.

Целью представленной работы было исследование характеристик жидкой дисперсии ArmCap с применением современных методов физико-химического анализа.

Продукт ArmCap был исследован методами электронной микроскопии: просвечивающей (микроскоп марки Titan 80-300 максимальное увеличение – 10000000) и сканирующей (микроскоп марки Carl Zeiss Nvision 40, максимальное увеличение – 900000). Сканирующий электронный микроскоп был снабжен катодолюминесцентным детектором MonoCL3 фирмы Gatan. Общую массовую концентрацию наночастиц в продукте определяли весовым методом. Размер наночастиц определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии при помощи прибора Nanotrac Ultra 251.

Результаты исследований показали, что ArmCap представляет собой коллоидный раствор практически неагломерированных наноалмазов (размером от 2 до 6 нм) и многостенных углеродных нанотрубок (внешним диаметром 10 – 20 нм и длиной от 0,1 до 1 мкм) в специальной защитной органической дисперсионной среде с общей концентрацией частиц порядка 4 – 8 г/л. Наноалмазы продукта ArmCap идентифицированы также по характерному спектру катодолюминесценции, вызванному дефектами типа IIa.

Оказалось, что при правильно подобранной скорости сушки препаратов для электронной микроскопии вследствие того, что наноалмазы дезагрегированы, а дисперсионная среда не меняет своих дезагрегирующих свойств при испарении, на этих препаратах образовался достаточно толстый неагломерированный «снегообразный» слой наноалмазов, смешанный с изолированными углеродными нанотрубками.

Замечено также, что нередко на указанной «снежной» поверхности образуются кратеры, которые имеют либо форму, близкую к окружности, либо эллиптическую форму, иногда существенно вытянутую и окруженную валиками. Кратерообразование во времени носит статистический характер, т.к. образцы ПЭМ, приготовленные в какой-то промежуток времени, практически лишены кратеров, но в другой момент времени их число резко увеличивается. Предполагается, что кратеры являются результатом удара частиц космического излучения. Например, на некоторых снимках, видны следы ударов частицы, прошедших под различными косыми углами. При этом появляются характерные для этого случая треки на «снежном» покрове. Эти удары частиц различаются также по интенсивности. Наблюдали интенсивный удар, приводящий к образованию сквозного отверстия, проходящего через «снежный» покров и полимерную пленку-препаратоноситель. В других случаях эта пленка не пробивается. Заметим, что возможность наблюдать такого рода явления появляется лишь тогда, когда возможно образование на полимерной пленке образца ПЭМ слоя неагломерированных наночастиц. Пока это оказалось возможным только при исследовании препаратов ArmCap.

Литература

1. Провоторов М.В., Трухина М.В., Бобылева О.Н. Концептуальные проблемы модифицирования материалов наноразмерными частицами // Сб. IX Международной научно-практической конференции «Наука и современность – 2011». Ч.2 Под общ. ред. к.э.н. С.С.Чернова. – Новосибирск: Изд. НГТУ, 2011. – С. 149 - 156.
2. ЗАО «Перспективные технологии», г. Химки [электронный ресурс - www.persptech.ru].
3. Пат. 2397139 РФ, МПК B82B3/00 (2006.01). Способ и устройство для непрерывного производства нанодисперсных материалов // Гусев С.В., Провоторов М.В., Харитонов Е.Л., Гусев А.В., Несмелов А.С., Шакуров В.В.; заявлено 3.12.2008; опубликовано 20.08.2010, – 33 с.

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ ДЛЯ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Туленин С.С, Левашова Е.В., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.

Химико-технологический институт УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
stast1989@mail.ru, elena-levashova@mail.ru, ka_fed-ra@mail.ru, mln@e-sky.ru, v.f.markov@ustu.ru

Ключевые слова: тонкие пленки, метод гидрохимического осаждения

Индивидуальные сульфиды (ровно как и селениды) индия и меди (I) благодаря уникальным электрофизическим свойствам нашли широкое применение в области микро- и оптоэлектроники.

В последние годы большое внимание исследователей привлекают тонкопленочные структуры сложных соединений в системе $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$, поскольку они являются перспективными объектами как для исследования фундаментальных свойств халькопиритных полупроводников, так и для практического использования их в фотоэнергетике. Возможность применения этих полупроводников для изготовления солнечных элементов обусловлена совокупностью таких свойств, как высокий коэффициент абсорбции α солнечного излучения, оптимальная ширина запрещенной зоны, сравнительно высокий КПД преобразования, радиационная стойкость, потенциально низкая себестоимость изготовления фотопреобразователей. Кроме того, улучшение оптических свойств халькопиритных тонких пленок $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ осуществляется за счет допирования такими элементами, как Ga, Zn, Al, Te.

По средствам анализа граничных условий образования соответствующих сульфидов и селенидов меди и индия была показана возможность осаждения данных соединений при повышенной температуре (до 60 °С) и пониженном значении pH реакционной смеси (до 4).

По средствам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был проведен элементный анализ пленок $Cu_2S–In_2S_3$ и $Cu_2Se–Ga_2Se_3–In_2Se_3$ путем сравнения спектров участка 10–100 эВ (линии In4*d*, Se3*d* и Cu3*p*) пленок. Все слои были получены при 60 °С при соотношениях солей индия (галлия) и меди в реакционной смеси от 0.5:1 до 2:1. Элементарные составы пленок и монокристалла $CuInSe_2$ приведены в таблице.

Образец	In, ат.%	Cu, ат.%	S, ат.%	O, ат.%	Ga, ат.%	Se, ат.%
2A	14.75	29.85	13.32	28.65	-	-
2B	12.87	28.88	11.88	33.97	-	-
2C	15.45	28.82	10.89	30.71	-	-
2D	21.77	19.85	7.57	35.63	-	-
2E	22.40	20.51	8.08	33.25	-	-
1A	-	22.26	-	30.40	17.72	14.99
1B	-	37.36	-	12.43	8.81	21.04
1H	2.28	6.80	-	39.52	16.84	3.45
$CuIn(Ga)Se_2$	25.00	25.00	50.00	0.00	(25.00)	

Как видно из приведенной таблицы, общее содержание индия в наноструктурированных тонких пленках в зависимости от соотношения концентраций металлов в растворе составляет до 22.4 ат.%, галлия 17.7 ат.%, меди от 7 до 50 ат.%, селена и серы до 21 и 13 ат.%, соответственно. Особенностью состава пленок является относительно высокое содержание в них кислорода от 12 до 40 ат. %. Можно предположить, что кислород в них находится в составе оксидных (подобно CO_2, CO) и гидроксидных фаз.

Четкие линии Cu*2p*-меди на полученных спектрах (не приведены здесь) говорят о том, что вся медь находится в одновалентном состоянии Cu^+. Безупречные линии In3*d* и Ga*2p* так же говорят о достаточном количестве этих элементов, имеющих степень окисления In^{3+} и Ga^{3+} в тонких пенках.

В итоге из полученных результатов видно, что в пленках находится значительное количество индия и галлия по сравнению с раннее полученными результатами. Большое содержание кислорода, как было отмечено выше, свидетельствует об образовании оксидных фаз, малое содержание селена и серы в пленках говорит о том, что металлы не полностью перешли в сульфидную и селенидную фазы. Поэтому для досульфидизации и доселенизации слоев необходимо использовать ионообменный синтез, который является разновидностью метода гидрохимического осаждения, и будет представлять второй шаг при получении необходимых сульфидов и селенидов. Либо существует вероятность избежать этого шага повысив температуру синтеза и увеличив (или наоборот уменьшив) время осаждения.

ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИОННООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Свиридов С.И.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
190034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
turninazg@gmail.com

Ключевые слова: натриевосиликатное стекло, солевые расплавы, ионный обмен, диффузия в электрическом поле

Ионообменная обработка стекол в солевых расплавах, проводимая в постоянном электрическом поле, широко используется для создания новых материалов с заданными или улучшенными свойствами. В частности, для упрочнения и окрашивания стекла, для получения особо чистых щелочных металлов, при формировании спаев стекол с металлами и полупроводниками. Особенно активно диффузия в поле применяется при формировании оптических элементов с закономерным распределением показателя преломления.

Цель настоящей работы – определение закономерностей, устанавливающих связь между диффузионной и электролитической подвижностью катионов, напряженностью электрического поля, временем взаимодействия с кинетикой формирования концентрационного распределения щелочных катионов, с целью получения новых стеклообразных материалов с заданными свойствами.

Экспериментальная часть.

Исследования ионообменных процессов при электродиффузии проводились в интервале температур от 320 до 450 °С, в течение 0.5 и 1 часа с напряженностью 50 и 100 В/см. Исследования в отсутствии электрического поля проводились в том же интервале температур, изотермическая выдержка составляла от 24 до 72 часов.

Анализ результатов

Данные о химическом составе диффузионной зоны стекла $20Na_2O{\cdot}80SiO_2$ после ионного обмена с расплавами $AgNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$ в отсутствии электрического поля, полученные на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX, позволяют построить концентрационные профили Ag_2O, K_2O и Rb_2O, образующиеся в диффузионной зоне (рис.1). Содержание оксида кремния сохраняется неизменным. Максимальная глубина проникновения наблюдается в случае обмена $Na^+ \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Ag^+$, в случае обмена $Na^+ \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Rb^+$ размер диффузионной зоны уменьшается более чем на порядок величины. Характерной особенностью обмена ионов Na^+ на ионы K^+ и Rb^+ является то, что в отсутствии поля в поверхностном слое не проис-

ходит полного замещения ионов натрия. Степень обмена является равновесной характеристикой, зависящей от температуры.

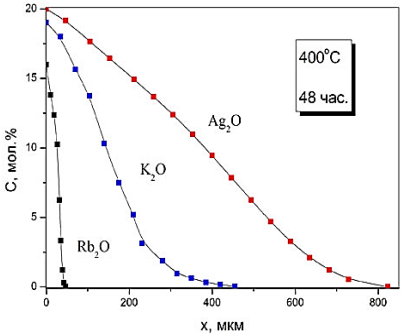


Рис. 1. Концентрационное распределение оксидов серебра, калия и рубидия в стекле $20Na_2O{\cdot}80SiO_2$ после ионообменной обработки в расплавах $AgNO_3$, KNO_3 и $RbNO_3$ при 400 °C. Время взаимодействия 48 ч

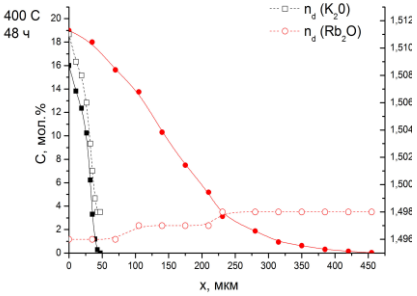


Рис. 2. Зависимость показателя преломления (n_d) от химического состава (С, мол.%) и глубины диффузионной зоны (x, мкм). Температура 400 °C, время 48 ч

Значения электрической подвижности μ, вычисленные по соотношению $\mu = \frac{x^*}{Et}$, из экспериментов при различных временах и напряженности поля, хорошо согласуются между собой. Стандартное отклонение не превышает 15%.

Как отмечалось выше, полученные материалы обладают градиентно-оптическими свойствами. В частности, был произведен расчет показателя преломления (n_d), по методу Л.И. Демкиной, в зависимости от химического состава и глубины диффузионной зоны стекла рис. 2. Анализ зависимостей свидетельствует, что n_d меняется от 1,496 до 1,498 (в расплавах K_2O и Na_2O) и от 1,512 до 1,498 (в расплавах Rb_2O и Na_2O).

Заключение. Исследована кинетика взаимодействия стекла $20Na_2O{\cdot}80SiO_2$ с расплавами нитратов серебра, калия, рубидия и цезия в отсутствии и при наложении постоянного электрического поля. Определены коэффициенты взаимной диффузии, значения электрической подвижности одновалентных катионов, параметры температурной зависимости, рассчитаны значения показателя преломления. Установлено, что в отличие от коэффициентов диффузии, электрическая подвижность не зависит от размера и химической природы катиона и определяется подвижностью ионов, входящих в состав исходного стекла.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАМКАХ ТРЕХ-ПОДРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ В ПРИБЛИЖЕНИИ 3-Х КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР ДЛЯ ОЦК-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Fe-Cr

Удовский А.Л., Купавцев М.В., Васильев Д.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
г. Москва, Ленинский пр-т, д. 49, корп. 1
udovsky@imet.ac.ru, kmv@imet.ac.ru

Ключевые слова: термодинамика, фазовые диаграммы, моделирование, материалы атомной энергетики, ближний порядок, сплавы системы Fe-Cr

В настоящей работе рассматривается развитие методики расчета распределения атомов компонентов и параметра ближнего порядка для бинарного твердого раствора с ОЦК – структурой по подрешеткам расширенной ячейки, система узлов которой изоморфна структуре DO3 , в зависимости от состава сплава. В рамках трехподрешеточной модели для бинарных сплавов [1] рассматривается расширенная ячейка, содержащая 8 ОЦК решеток, в которой могут размещаться 16 атомов. В приближении трех координационных сфер был записан функционал свободной энергии межатомного взаимодействия атомов обоих компонентов, которые могут располагаться во всех трех подрешетках. Учет размерного фактора производиться в виде разложении энергии межатомных взаимодействий по различным степеням смещений атомов из узлов идеальной кристаллической решетки до 2-го порядка включительно. Это позволило энергию статистических смещений атомов записать в рамках теории упругости с использованием упругих модулей по различным кристаллографическим направлениям ОЦК решетки. Учет локального механического равновесия позволил существенно сократить число внутренних степеней свободы, соответствующих как независимым концентрациям атомов компонентов, располагающихся в первых трех координационных сферах, так и статическим смещениям атомов вдоль векторов натурального базиса ОЦК - кристаллической ячейки ([100], [110] , [111]). В работе [1] была получена для основного состояния система уравнений посредством минимизации функционала свободной энергии по независимым конфигурационным степеням свободы, а также по статическим смещениям атомов, обусловленной наличием размерного фактора.

В работе [2] был применен метод результанта для расчета корней системы уравнений состояния, которые соответствуют равновесному распределению атомов компонентов по трем подрешеткам, что эквивалентно распределению атомов компонентов в пределах первых трех координационных

сфер. Значения энергетических параметров модели получали путем “привязки” к энтальпии смешения, рассчитанной с использованием квантово-механических расчетов для ОЦК - сплавов в ферромагнитном состоянии системы Fe-Cr при 0 К, полученным в работах [3-4]. Такая процедура позволила провести дальнейший расчет распределения атомов компонентов по различным подрешеткам в зависимости от состава, используя полученные начальные энергетические параметры. Систему уравнений состояния, полученную посредством минимизации функционала свободной энергии по независимым внутренним степеням свободы и состоящую из трех уравнений, удалось расцепить на систему из 2-х уравнений. Решение полученной системы функционально связано с равновесным статическим смещением атомов компонентов в кристаллографическом направлении типа <111>. Далее к полученной в результате расцепления системе из двух уравнений с двумя неизвестными применили метод результанта. Благодаря такому оригинальному подходу мы получили решение системы, которое не зависит от начального приближения. Таким образом, удалось разработать автономный алгоритм для решения поставленной задачи. Решение системы уравнений состояния, содержащей три уравнения, зависит параметрически от состава сплавов и позволяет рассчитать параметры ближнего порядка атомов в 1-ой и 2-ой координационных сферах. По рассчитанным параметрам ближнего порядка в 1-ой и 2-ой координационных сферах вычислили параметр ближнего порядка, усредненный по первым двум координационным сферам. Результаты расчета сопоставлены с результатами экспериментов по ближнему порядку, полученные методом рассеяния нейтронов [5-6].

Настоящие исследования выполнены при поддержке грантами РФФИ № 09-03-00983-а и ОХНМ-02 (2012 год).

Литература

1. A.L.Udovsky. Металлы, 2011, № 5, с.121-143.
2. A.L.Udovsky, M.V.Kupavzev, D.A.Vasilyev. 3-я Международная конференция. HighMatTech.3–7 октября 2011 г. Киев, Украина.
3. P.Olsson et all. J.Nuclear Materials, 2003, v. 321, p. 84-90.
4. А.А.Мирзоев, М.М.Ялалов, Д.А.Мирзаев. ФММ, 2003, т. 97, с.336.
5. I.Mirebeau, M.Hennion, G.Parette. Phys. Rev. Lett., 1984, v.53, N 7, p.687.-690.
6. I.Mirebeau et all. Phys.Rev.B82, 2010, 104203.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ АМОРФИЗОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА xBi$_2$O$_3$*(100-x)SiO$_2$ (x = 0.01-2) МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Усович О.В.[а], Ленников В.В.[б], де ла Фуенте Г.Ф.[б],Трусов Л.А.[а], Казин П.Е.[а], Третьяков Ю.Д.[а]

[а] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

[б] Институт Наук о Материалах Арагона, Университет Сарагосы, Сарагоса, Испания

usovich@gmail.com

Ключевые слова: висмут содержащие стёкла, ИК-люминесценция, РФЭС

В настоящее время большое внимание уделяется недавно обнаруженной в ряде висмут-содержащих стёкол широкой полосе люминесценции в ближней ИК - области (1100 – 1400 нм) [1], которая интересна в связи с остро стоящей проблемой освоения второго телекоммуникационного окна прозрачности [2]. Известно, что атом висмута в степени окисления +3 проявляет люминесценцию в ближней УФ-области и синей области видимого диапазона, но люминесценции в ИК-области для такого состояния Bi не наблюдали. Существует множество гипотез о природе люминесцентных центров в ближней ИК-области, такие как ионы Bi^{+5}, Bi^{+}, BiO, димеры Bi_2, Bi_2^{-}, Bi^0 и даже точечные дефекты [3]. Однако до сих пор природа люминесцентных центров в висмут-содержащих стёклах не ясна.

В настоящей работе изучаются аморфизованные образцы составов xBi$_2$O$_3$*(100-x)SiO$_2$ (x = 0.01-2). Данные стёкла были получены методом лазерного плавления. Цвет образцов зависит от их состава: белый (Bi$_2$O$_3$≤0.1 мол. %), бледно-розовый (до 1 мол. %) и темно-коричневый при (более 1 мол. %).

Спектры диффузного отражения показали наличие пиков поглощения в области 230, 500, 700, 1000 нм. Согласно литературным данным, эти пики можно связать с наличием висмута в системе.

В ходе работы была изучена люминесценция в широком диапазоне (от видимой до ближней ИК-области). Все аморфизованные образцы обладают красной люминесценцией, а также люминесценцией в ближней ИК-области спектра в интервале 900-1400 нм. Интенсивность люминесценции зависит от содержания висмута в образце.

Образцы были также исследованы методом РФЭС. Сигнал Bi 4f состоит из компонент 4f$_{7/2}$ and 4f$_{5/2}$, каждую из которых можно разделить на два состояния. Пики при 160.3 эВ и 165.6 эВ могут соответствовать дублету Bi^{3+} 4f. Величины энергий связи слегка завышены, что может быть связано с большей кислотностью матрицы по сравнению с оксидом висмута. Второй дублет с более низкими энергиями связи (158.8 эВ (4$f_{7/2}$) и 164.2 эВ (4$f_{5/2}$)) от-

вечает восстановленной форме висмута. Так как энергия связи наблюдаемых дублетов существенно выше, чем у металлического Bi (156.8 – 157.1 эВ ($4f_{7/2}$)), поэтому данная линия может относиться к промежуточной степени окисления Bi.

Хотя существует большое количество предположений о природе висмутовых центров, можно предполагать наличие пониженных степеней окисления. Так как при подобном методе синтеза окисление Bi_2O_3 невозможно. Можно предполагать, что в процессе лазерной обработки происходит образование ионов Bi^+, которые образуются в результате реакции сопропорционирования Bi^{3+} и Bi^0.

Таким образом, в работе были подобраны условия аморфизовации висмут–содержащие силикатные системы импульсным лазером. Химические состояния висмута в стекле были изучены и сопоставлены со спектрами люминесценции.

Литература

1. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, *Appl. Phys. Lett*. 2003, **82**, 19, 3325.
2. Л. И. Булатов, В. М. Машинский, В. В. Двойрин, *Журнал радиоэлектроники 2009,* **3**, 1**.**
3. M. Peng et al., *J. Non-Cryst. Solids* 2010, 357 (2011) 2241.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co

Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49
fcbneo@yandex.ru, alymov@imet.ac.ru, imilyaev@mail.ru

Ключевые слова: порошковая металлургия, спекание, магнитные сплавы на основе Fe-Cr-Co, магнитные свойства

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым сплавам, как в горячем, так и в холодном состоянии, а также обладают довольно редким сочетанием высоких магнитных свойств с пластичностью и коррозионной стойкостью. Деформируемые магнитотвердые материалы системы Fe-Cr-Co используются, главным образом, для производства малогабаритных постоянных магнитов, формообразование которых удобно проводить классическими методами обработки металлов давлением (прокаткой, штамповкой, вырубкой и т.д.) из сортового проката, поставляемого заводами металлургической промышленности.

Можно констатировать, что проблеме получения постоянных магнитов из Fe-Cr-Co магнитотвердых сплавов методами порошковой металлургии уделялось недостаточно внимания. Эта технология до сих пор не освоена в России ни на одном предприятии, производящем постоянные магниты. Из литературы известно всего несколько работ и патентов, в которых было показано, что постоянные магниты, полученные методами порошковой металлургии, практически не уступают по своим магнитным гистерезисным свойствам магнитам, полученным методами плавки и литья [1-2]. При этом в перспективе метод порошковой металлургии производительнее и экономически выгоднее, поскольку в литейном производстве используют низкопроизводительный процесс шлифования для снятия литейных припусков, достигающих иногда нескольких миллиметров. Кроме того, производство постоянных магнитов из твёрдых и хрупких магнитотвёрдых сплавов сопровождается нередко значительным браком (достигающим 10 % от загрузки) из-за механических разрушений при термообработке и шлифовании.

Существенным недостатком порошковых магнитотвердых сплавов является остаточная пористость. Пористость негативно сказывается в первую очередь на магнитных свойствах материала. Но насколько сильно её влияние в частности в сплавах системы Fe-Cr-Co – сказать сложно, поскольку эта область мало изучена. Пористость магнитотвердых материалов можно понизить путем повышения температуры и времени спекания. Например, в предыдущих исследованиях удавалось получать образцы магнитотвердых сплавов

системы Fe-Cr-Co с пористостью около 1,5 – 2 % при температуре спекания 1420 ºС в течение 2,5 часов [3]. Уровень магнитных свойств этих образцов соответствовал ГОСТу. Однако, температура спекания 1420 ºС довольно высока, чтобы данную методику можно было внедрить в массовое производство.

В данной работе было исследовано влияние температуры спекания на пористость и магнитные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W-0,5Si (% масс.). Смешивание исходных порошков проводили в турбулентном смесителе С 2.0, прессование осуществляли на ручном прессе в разъемной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность около 75-77%. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи часов при различных температурах, но одинаковом времени выдержки. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Оказалось, что при снижении температуры вплоть до 1330 ºС включительно, плотность порошковых спеченных образцов практически не изменяется и находится в диапазоне 7,88 – 7,92 г/см^3. И лишь при 1300 ºС мы наблюдаем понижение плотности образцов до 7,83 г/см^3. Магнитные свойства сплава, спеченного при 1300 ºС, после полного цикла термомагнитной обработки совсем чуть-чуть отличаются в худшую сторону по сравнению со сплавами, спеченными при более высоких температурах, но тем не менее соответствуют ГОСТу. Поскольку нам удалось существенно понизить температуру спекания, при этом сохранив высокий уровень магнитных свойств, то вполне возможно, что данную методику с теми или иными корректировками удастся внедрить в производство.

Литература

1. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5–25 wt. % Co. J. Appl. Phys. 1982, V. 53, No.3, P. 2398-2400.
2. Ряпосов И.В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками. Перспективные материалы, 2009, №1, с. 57-61.
3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Влияние легирования и режима спекания на магнитные гистерезисные свойства Fe-Cr-Co порошкового сплава. Физика и химия обработки материалов, 2011, №3, с. 34-38.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ W-Cu В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Фадеев А.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 49
fadeevandrei@gmail.com, samokhin@imet.ac.ru, nvalexeev@yandex.ru, tsvetkov@ultra.imet.ac.ru

Ключевые слова: плазма, нанопорошок, вольфрам, медь, композит

Псевдосплавы на основе вольфрама являются металлическими материалами с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Они широко применяются для производства специальных изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Псевдосплавы W-Cu (Cu – 5-40 мас. %) широко используются как электроконтактные материалы с высокой электроэрозионной стойкостью при работе в цепях с высокой токовой нагрузкой, а также как теплоотводящие материалы в электронных устройствах. Значительное повышение физико-механических свойств псевдосплавов и эксплуатационных характеристик изделий на их основе может быть достигнуто при переходе к наноразмерной структуре материала. Все известные методы получения металлических нанопорошков имеют специфические недостатки, связанные с большими временами процессов и низкой производительностью, внесением посторонних примесей, многостадийностью, высокими затратами энергии и т.д. Получение композитных нанопорошков псевдосплавов на основе вольфрама может быть осуществлено в результате восстановления оксидных соединений компонентов в водородсодержащей термической плазме электрических разрядов.

Для оценки условий образования металлических композиций W-Cu при взаимодействии оксидов соответствующих металлов с водородом при высоких температурах выполнены расчеты равновесного состава системы W-Cu-O-H с использованием программного комплекса ТЕРРА. Из расчетов следует, что при охлаждении рассматриваемой системы, характеризующейся высоким избытком водорода, полное восстановление вольфрама до металла обеспечивается при температуре, превышающей начальную температуру конденсации меди. При дальнейшем снижении температуры конденсация меди будет происходить в присутствии в системах восстановленного вольфрама. Если вольфрам находится в виде наноразмерных частиц, то преобладающей может быть гетерогенная конденсация меди на поверхности частиц вольфрама, в результате чего конечный продукт будет представлять собой наночастицы вольфрама с покрытием из меди. Получение нанопорошков композиций W-Cu (20 мас.%) осуществлено при восстановлении смеси порошков оксидов металлов WO3 (-50мкм) + CuO (-50мкм) в потоке водородно-азотной плазмы (20 об. % водоро-

да). Эксперименты проведены при следующих параметрах: полезная мощность плазмотрона - 8.5-9.2 кВт, расход водородно-азотной смеси – 1.8-1.9 нм3/ч, энтальпия потока плазмы – 5.8-6.2 кВтч/нм3, расход смеси оксидов – 2.2-2.9 г/мин. В работе использовались следующие методы исследования свойств нанопорошков: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, измерение удельной поверхности (БЭТ), анализ дисперсного состава методом лазерной дифракции, рентгенофазовый анализ, определение содержания кислорода.

По результатам электронной микроскопии конечный продукт состоит из наночастиц с размером в диапазоне 10 – 150 нм. По данным рентгенофазового анализа в полученном порошке присутствуют металлические вольфрам и медь, какие-либо оксидные фазы вольфрама не обнаружены. Наночастицы имеют как сферическую форму, так и ограненную. На поверхности частиц имеется покрытие толщиной порядка единиц нанометров. На поверхности частиц имеется покрытие толщиной порядка единиц нанометров, что позволяет предположить наличие металлического вольфрама с медной нанооболочкой. Удельная поверхность полученных порошков составляет 3.5 – 4.5 м2/г, что соответствует среднему размеру наночастиц 80 нм. Содержание общего кислорода в полученном порошке – 1.3-1.5 мас. %.

После термообработке в среде водорода при температуре 600 С в течение 1 часа содержание кислорода уменьшилось до 0.6 мас.%, а удельная поверхность нанопорошка – до 2.8 м2/г.

ОСОБЕННОСТИ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
г. Москва, Миусская пл., д. 9
farelena@rambler.ru, kadri@muctr.ru

Ключевые слова: нанофильтрация (НФ), селективность, тяжелые металлы (ТМ), коионы, противоионы

Известно, что тяжелые металлы (ТМ), содержащиеся в производственных сточных водах, создают серьезную угрозу природной среде и здоровью людей.

В связи с этим представляются перспективными инновационные и научно-обоснованные подходы в водоочистке и водоподготовке.

Бóльшая часть этих проблем решается мембранными методами. Однако, оценка эффективности любого мембранного метода и его оптимизация невозможны без глубокого изучения научных основ процессов.

Нанофильтрация (НФ) все более широко используется в промышленности и быту. Однако производители мембран, по разным причинам, дают очень скупую информацию об их свойствах. Обычно это проницаемость по чистой воде и селективность по стандартному раствору нескольких солей (NaCl или $MgSO_4$).

Поэтому, нами были исследованы основные характеристики процессов очистки вод от ТМ с применением промышленных модулей на основе полиамидных НФ мембран.

Известно, что определяющий вклад в селективность НФ мембран вносит электростатическое взаимодействие заряженной поверхности мембраны с ионами и молекулами воды. Чураевым Н.В. с соавторами было определено, что селективность отрицательно заряженной НФ мембраны, при использовании в качестве модельных растворов хлоридов одновалентных катионов, снижается при уменьшении абсолютной величины ее поверхностного заряда.

Поэтому, по стандартным методикам были определены электрокинетический потенциал и заряд поверхности рассматриваемых типов НФ мембран. Полученные нами данные подтверждают это положение для нескольких полиамидных мембран при использовании более широкого ряда модельных растворов (в том числе и двухвалентных компонентов).

Данные о взаимном влиянии компонентов раствора на основные параметры нанофильтрации в научно-технической литературе отсутствуют, поэтому было исследовано влияние концентрации коионов (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) и противоионов (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) на селективность НФ мембран по целевому компоненту (Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}).

Установлено, что селективность по целевому компоненту возрастает с увеличением концентрации катионов натрия в исходном растворе и достигает максимума при C_{Na^+}=50-75 мг/л (для никеля) C_{Na^+}=25-30 мг/л (для кадмия). Возрастание селективности, вероятно, связано с различиями теплот гидратации компонентов. Падение селективности, по-нашему мнению, объясняется сжатием двойного электрического слоя, что связано с ростом ионной силы исходного раствора. Это явление приводит к снижению вклада электростатического механизма в общую задерживающую способность НФ мембран.

При изучении влияния концентрации двухвалентных катионов на селективность НФ мембран по целевому компоненту было обнаружено, что в присутствии в очищаемом растворе катиона кадмия наблюдаются локальные минимумы селективности. Возможными причинами данного факта, по-нашему мнению является:

- сжатие двойного электрического слоя,
- образование ионных «двойников» с катионом кадмия. Известно, что селективность НФ мембран по двухвалентным катионам выше, чем по одновалентным, поэтому образование подобных структур уменьшает эффективность НФ,
- специфическое взаимодействие катионов кадмия с материалом мембраны и другими компонентами раствора.

На многих предприятиях сточные воды различного происхождения сливают в общий коллектор. При этом резко усложняется задача их очистки. В литературе же представлены данные лишь по бинарным растворам. Поэтому, важно было оценить селективности мембран в многокомпонентных растворах.

При проведении экспериментов с использованием, в качестве исходного, модельного многокомпонентного раствора, содержащего соли тяжелых металлов (хлориды кадмия, никеля, меди, цинка и кобальта), было установлено, что селективности НФ мембран по никелю и кобальту остаются достаточно высокими (~0,86). Однако, эффективность очистки от ионов кадмия и меди (особенно в концентрированных растворах) невысока (0,55).

Поэтому, для эффективного выделения Ni^{2+} и Co^{2+} из концентрированных многокомпонентных растворов исследованные НФ мембраны должны быть использованы в режиме диафильтрации. При этом оптимальными являются мембраны, высокоселективные по одному компоненту и низкоселективные по сопутствующим.

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ РАЗРЯД В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Фахрутдинова И.Т., Гайсин Ал.Ф., Мустафин Т.Б., Гайсин Ал.Ф., Саримов Л.Р., Насибуллин Р.Т.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технический университет,
420111, г. Казань, ул. Карла Маркса, 10
tagiirina@mail.ru, almaz87@mail.ru, techph@techph.kstu-kai.ru, fsb85@mail.ru, nasibullin.ramil@mail.ru,

Ключевые слова: многоканальный разряд, наночастица, электролит

Благодаря многолетним исследованиям выявлены новые перспективные направления использования многоканального разряда (МР). Например, выявлено, что многоканальный разряд (МР) используется для очистки и полировки, травления и удаления заусенцев с поверхности металлических изделий и стерилизации медицинских инструментов [1]. Использование МР с жидкими электродами один из новых вариантов получения металлических нанопорошков.

Экспериментальные исследования проводились на установке, предназначенной для изучения МР, с использованием титана, никеля и др. в качестве распыляемого материала в виде стержня, а в качестве другого электрода используют электролит, растворы солей в технической воде, при пониженных давлениях.

На рис.1 приведена фотография нанопорошка никеля, полученного с помощью электрического разряда в жидкости.

На рис.2 приведено электронное изображение наночастиц никеля, снятые с помощью микроскопа металлографического инвертированного марки «Микромед Мет».



Рис. 1

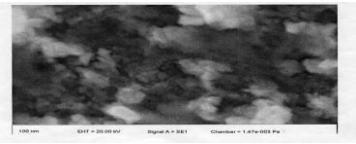


Рис. 2

Гранулометрический состав порошка оксида железа, полученного при напряжении U= 312 В, токе разряда I = 340 мА и давлении р = 8 кПа, приведен на рис.3. В зависимости от параметров технологического процесса, основная фракция может составлять от 16% до 34% (наночастицы с диаметром от 10 до 100 нм).

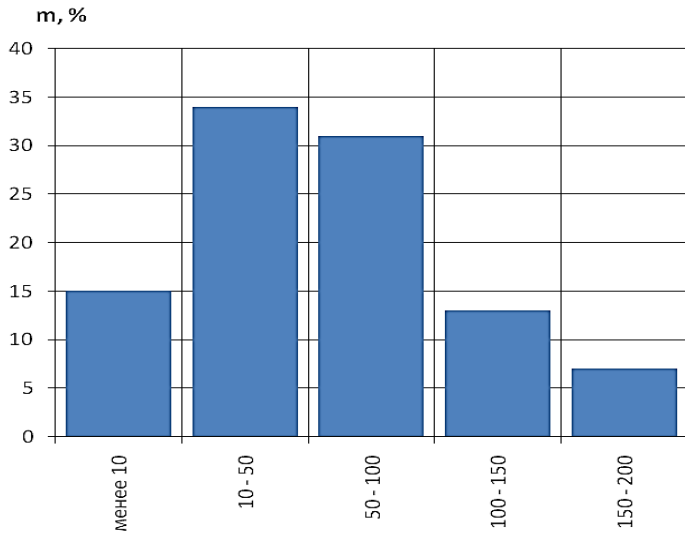


Рис. 3

Из гистограммы гранулометрического состава видно, что порошок состоит из фракций с различным размером частиц. Порошки, получаемые способом плазменного распыления, имеют сферическую форму частиц или слегка эллипсоидную. Поверхность частиц преимущественно гладкая. Размер частиц определяется условиями технологического процесса их получения и может составлять от 10 нм до 2 мкм.

Основная масса получаемого порошка (примерно 60 %) имеет дисперсность – 10-100 нм. С помощью данного способа можно получить нанопорошки различных металлов и сплавов (Ст.3, Ст.20, Ст.45, У8, У8А, У 10, никель, титан, вольфрам, молибден и т.д.).

Литература

1. Гайсин А.Ф., Сон Э.Е. Об особенностях многоканального разряда с твердым и электролитическим электродами при атмосферном давлении // ТВТ. 2007. Т.45. №2. С.316.

КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Фолманис Ю.Г., **Коваленко Л.В.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
folm@imet.ac.ru

Ключевые слова: лазерная абляция, коллоидный селен, растения

Анализ сложившейся ситуации питания населения развитых стран, в том числе и России, позволяет считать ее кризисной в отношении обеспеченности микронутриентами, то есть витаминами, микроэлементами и пищевыми волокнами [1]. Установление антиоксидантных свойств селена в начале 60-х годов XX века позволило рассматривать селен как необходимый микроэлемент для человека и животных, основной функцией которого является защита организма от оксидантного стресса. В ближайшие десятилетия содержание селена в продуктах растениеводства будет неуклонно падать, что связано с уменьшением содержания гумуса, повышением загрязнения почв тяжелыми металлами и соединениями серы.

Ставится задача обогащения сельскохозяйственной продукции этим важным элементом, используемой в качестве сырья для приготовления функциональных продуктов питания.

Водный коллоидный раствора селена в данной работе получен методом лазерной абляции [2]. Рентгенограмма раствора (рис.1) установила наличие в нем селена. Количественный анализ содержания селена в растворе проводился методом атомно-химической спектроскопии с индукционной плазмой.

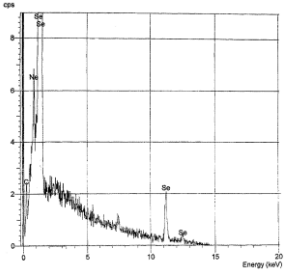


Рис. 1. Рентгенограмма коллоидного раствора селена

На основе водных коллоидных систем селена разработан биологически активный препарат, обладающий ростостимулирующими свойствами и способностью накапливаться в тканях растений. Объектами исследования были семена овощных, зеленных и цветочных культур. Определены процент всхожести семян, длина стебля и корня проростка. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Обработка наземной части топинамбура во время вегетационного периода, как коллоидным селеном, так и его солями, повышало содержание селена во всех частях растения. Корни растения являются сырьем для приготовления функциональных продуктов питания, а наземная часть - ценное сырье для приготовления лечебного и профилактического корма.

Табл. 1. Влияние наноразмерного селена на всхожесть и прорастание семян

Элемент	Al	B	Ba	Co	Fe	Ti	Zn	*Ca*	*Cr*	*Cu*	***Se***	*S*
Контроль	23,2	41	2,4	0,21	324	2,7	6,6	*673*	*0,3*	*1,2*	***0,56***	*2,1*
Опыт	8,7	4,8	1,2	0,013	35	1,1	4,2	*880*	*5,3*	*2,6*	***0,8***	*7,0*

Табл. 2. Изменение содержания химических элементов в корнях топинамбура, мг/кг

Вид	Всхожесть, %		Длина корни, мм		Длина побега, мм	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Укроп «Кибрай»	15±0,6	12+0,3	1,7±0,05	3,0±0,015	1,5±0,05	2,9±0,015
Астра «Калипсо»	0	15±0,5	0	2,1+0,03	0	2,7±0,08

Результаты анализа сухих образцов корней топинамбура на массовое содержание различных химических элементов показали, что в опытах наблюдается как повышение содержания некоторых элементов, так и снижение.

Топинамбур - весьма экзотическое растение. Исходя из традиций питания, следует решать проблему селенодефицита за счет привычных для нас продуктов. По этой причине исследовалось влияние селенсодержащих препаратов многолетние луки: лук слизун, шнитт-лук и лук косой.

В середине вегетационного периода растения однократно опрыскивали растворами: коллоидного селена, селената и селенита натрия. Затем листья срезали, промывали водой, высушивали и гомогенизировали. Общее содержание селена и содержание водорастворимых форм в листьях устанавливали флуорометрически, используя мокрое сжигание образцов.

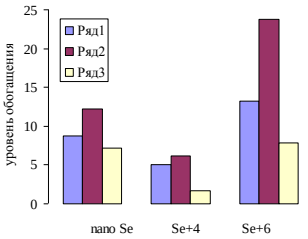


Рис. 2. Уровни обогащения селеном многолетних луков при внекорневом внесении микроэлемента: ряд 1- лук слизун, 2- шнитт-лук, 3- лук косой

Вывод: коллоидный раствор селена, приготовленный методом лазерной абляции, пригоден для получения сырья функциональных продуктов питания.

Литература

1. Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А., Голубкина Н.А., Кушлинский Н.Е., Соколов Я.А. Селен в организме человека. М.: из-во РАМН, 2002, с. 220.
2. Казилин Е.Е., Фолманис Г.Э., Иванов Л.И., Коваленко Л.В., Маркевич М.И., Подольцев А.С., Янушкевич В.А. Формирование методом лазерной абляции коллоидного раствора селена в воде. // Перспективные материалы, 2006, № 3, с. 30 – 33.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫЙ КОМПОЗИТ

Хапов П.В., Алибеков С.Я.

ФГБОУ ВПО «МарГТУ»,
424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 3
apostle_pavel@mail.ru

Ключевые слова: порошковая металлургия, наноструктурирование, α-фаза железа

Прогресс в машиностроении обусловлен перспективами продвижения высоких технологий посредством развития одного из основных направлений – нанотехнологий. Развитие данного направления в машиностроении позволяет получить детали с заданными физико-механическими свойствами.

Создание функциональных материалов возможно и в области порошковой металлургии. Результаты экспериментов по получению и исследованию наноструктурированного железографитового композита отражены в настоящей работе по горячему прессованию ультрадисперсных порошков. В этой связи особую актуальность приобретают разработки новых технологий получения порошковых изделий с высокой плотностью и заданными физико-механическими свойствами.

Если процессы горячего уплотнения порошковых материалов на основе железа хорошо изучены при горячем прессовании (в т.ч. динамическом) при температурах существования γ-фазы, то для температурного интервала существования α-фазы такие исследования не проводились. Этот температурный интервал представляет интерес в связи с тем, что диффузионная подвижность атомов в данном случае почти на порядок выше, чем в γ-фазе.

В состав шихты вместо графита включили термореактивную смолу. При этом, механизм наноструктурирования материалов на основе железа при горячем прессовании в температурном интервале α–фазы заключается в образовании частиц активного углерода при термодеструкции связующей смолы. Установлен механизм образования активного углерода при деструкции термореактивной смолы и насыщении углеродом Fe_{α}. Установлено, что углерод из смолы частично внедряется в α-фазу $Fe_{\alpha}(C)$, другая часть вступает в реакцию с железом, образуя цементит Fe_3C, и ещё одна часть углерода остается в свободном виде. Полученные изделия содержат от 0,66 до 3,44 % общего углерода, и от 0,51 до 2,8 % свободного.

Для определения силовых и температурных режимов уплотнения высокодисперсных порошковых материалов в интервале существования α-фазы разработана конструкция установки горячего прессования. На конструкцию установки получен патент РФ № 110012.

Нами по разработанной технологии применялись температуры прессования 600-700 °С, давление прессования при этом составляло 200-400 МПа. Плотность полученных изделий при определённых режимах достигала 7,15

г/см^3, что для порошковых деталей считается высоким показателем. При этом твердость доходит до 138 HBS. Сильное уплотнение происходит в результате резкого уменьшения пористости и возрастания плотности, что свидетельствует о явлении пластического течения при данной температуре и давлении.

В экспериментальных исследованиях решали вопрос уплотнения предварительно спрессованных заготовок таким образом, чтобы сохранить ультрадисперсную структуру. Ультрадисперсная структура образуется в результате использования предложенного метода, предполагающего добавление термореактивной смолы. Это происходит в процессе перемешивания шихты в результате обволакивания смолой частиц исходных порошков, не давая им возможность слипаться и образовывать агломераты между собой. А на этапе спекания или горячего прессования смола выгорает, но частицы порошка остаются свободными. Кроме того, по границам этих частиц в результате термодеструкции смолы образуется покрытие в виде углерода нанометрового размера. Причем, часть выделившегося углерода связывается, внедряясь в частицу порошка железа, а часть остается в свободном состоянии. Предполагается, что углерод с размером частиц 20÷100 нм распределяется по поверхности каждой частицы железа имеющей размеры 5÷10 мкм

Притом, основной отличительной особенностью по сравнению с обычными порошковыми материалами является отсутствие зернистой структуры. Это весьма не типично для материалов на основе железа. Следовательно, после горячего прессования в температурном интервале α-фазы нам удалось сохранить мелкозернистую структуру изделия, подробные данные о которой получены с использованием зондовой микроскопии.

В ходе проведения исследований описаны физико-химические и физико-механические процессы формирования модифицированных железографитовых композитов с термореактивной связующей, обеспечивающие высокие физико-механические свойства деталей, получаемых в машиностроении. При этом разработана технология получения композиционных материалов на основе α-железа с добавлением термореактивных смол с последующей обработкой методом порошковой металлургии, которая позволяет изготовить детали с плотностью 7,15 г/см^3.

Следует отметить, что разработанная технология получения дисперсно-упрочненных материалов на основе железного порошка с добавками термореактивной связующей может быть легко адаптирована для серийного производства высокоплотных изделий различных размеров и конфигураций.

ПОИСК СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО НОВОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Харин Е.И., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Зеленин Е.А., Евдокимова О.В.

ИМЕТ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, УЛ. Амундсена, 101
harin-ei@mail.ru, Vatolin@imet.mplik.ru, halezov- bd@ mail.ru,

Ключевые слова: рений, сорбция, молибден, выщелачивание

Существующая в настоящее время технологическая схема переработки молибденовых концентратов, включающая на начальной стадии процесс окислительного обжига, неблагоприятна как в экономическом, так и в экологическом отношении. Обжиг сопровождается выделением в газовую фазу сернистого газа, более половины рения в виде Re_2O_7 и частично молибдена в виде MoO_3 [1-3]. Это создает экологические проблемы и приводит к безвозвратным потерям металлов. В результате в товарные продукты извлекается в лучшем случае не более 50 – 60% Re и 90% Mo [3-5]. При ограниченной возможности импорта рения необходимо развитие собственной минерально-сырьевой базы, но не по традиционным схемам, а по новым технологиям, отвечающим условиям как в экологическом, так и в экономическом плане.

В ИМЕТ УрО РАН ведутся исследования на примере опытной партии молибденового концентрата нового Южно-Шамейского месторождения, полученного при обогащении руды, добытой из разведочного карьера [6].

Молибденовый концентрат обжигали с оксидом кальция (стехиометрически необходимого для связывания серы, молибдена и рения) в соотношении 1:2,5 при температуре 550-600 °С и продолжительностью 60-90 мин. [7, 8]. В результате сернистый газ преобразуется в сульфат кальция и в газовую фазу не выделяется (1). В огарке полностью остаются молибден и рений в виде молибдата и перрената кальция (2,3).

$$SO_2 + CaO + 1/2O_2 = CaSO_4 \quad (1)$$

$$MoO_3 + CaO = CaMoO_4 \quad (2)$$

$$Re_2O_7 + CaO = Ca(ReO_4)_2 \quad (3)$$

Содержание SO_2 в отходящих газах определяли газоанализатором модели «МГЛ-19.3А». Нами установлено, что содержание SO_2 в отходящих газах или отсутствует, или не превышает 2,5 мг/м^3 (ПДК по SO_2 10 мг/ м^3).

Отходящие газы пропускали через щелочной раствор для улавливания рения. Содержание рения в растворе определяли качественно калориметрическим методом, основанным на образовании коричнево – желтого соединения рения с роданитом. Это соединение образуется при обработке щелочного раствора смесью $SnCl_2$ и KCNS (4) [9]. Рений в щелочном растворе не обнаружен.

$ReO_4^- + Sn^{2+} 4SCN^- + 4H^+ \rightarrow [ReO_2(CNS)_4]^{3-} + Sn^{4+} + 2H_2O$ (4)

Были проведены эксперименты по селективному выщелачиванию перрената кальция из обожженного молибденового концентрата, с целью изыскания оптимальных условий: температуры, продолжительности и отношения твердой и жидкой фаз.

Далее при поиске извлечения рения из раствора опробованы пять сорбентов: АН-31, АВ-17, АМП, Purolite A-170 (далее А-170), Purolite A-172 (далее А-172). Для сорбентов А-170 и А-172 использовали синтетический раствор, содержащий Re - 1,5 г/дм^3, Mo - 2 г/дм^3, pH=5-6, а для АН-31, АВ-17, АМП раствор, содержащий Re - 0,25 г/дм^3, Mo - 0,5 г/дм^3, pH=5-6. Эксперименты проводили в динамических условиях. Навеску ионита объемом 10 мл загружали в стеклянную колонку. Через колонку пропускали раствор, содержащий ReO_4^- и MoO_4^{2-} до полного проскока рения. Скорость пропускания растворов при сорбции и десорбции – 1 уд. об./ч. Контроль за работой ионита осуществляли систематическим отбором и анализом проб фильтрата на содержание рения и молибдена. Выходные кривые сорбции исследуемых анионитов, представлены на рисунках 1 и 2, емкостные характеристики анионитов по рению представлены в таблице 1.

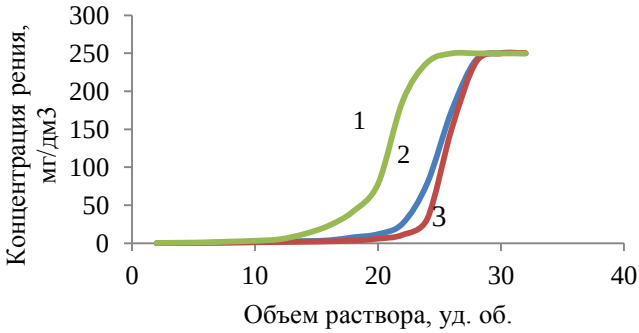


Рис. 1. Выходные кривые сорбции рения анионитами АН-31(1), АМП(2), АВ-17(3)

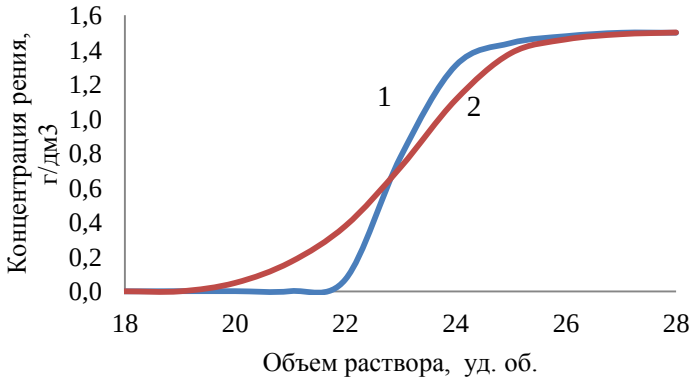


Рис. 2. Выходные кривые сорбции рения анионитами А-170(1), А-172(2)

Таблица 2. Емкостные характеристики анионитов по рению при сорбции в динамических условиях

Сорбент	АН-31	АМП	АВ-17	А-170	А-172
Динамическая объемная емкость, г/дм^3	57,8	68,2	72,4	75,0	88,1
Полная динамическая объемная емкость, г/дм^3	63,8	74,2	79,1	82,5	95,8

Установлено, что сорбенты А-170 и А-172 по сравнению с другими обладают повышенной емкостью по рению. Однако А-170 одновременно с рением сорбирует больше молибдена, чем А-172 (Рис. 3).

После насыщения рением иониты были отмыты водой (3-4 удельных объема) от исходного раствора. Десорбцию рения осуществляли 12%-ным водным раствором аммиака нагретым до 50 °С. Степень десорбции анионитов А-170 и А-172 после пропускания 3-4 удельных объемов элюирующего раствора составила не менее 96 % (концентрация рения в первых двух десорбатах соответственно 20 и 25 г/дм^3), а десорбция из анионитов АН-31, АВ-17, АМП затруднена (концентрация рения в десорбатах не превышает 0,5 г/л).

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой эффективности сорбционного способа, в частности, при использовании анионитов А-170 и А-172. Из всех опробованных образцов только анионит А-172 отвечает требованию высокой селективности к рению в присутствии молибдена.

Кеки после выщелачивания рения обрабатывали водным раствором соды при концентрации 150-200 г/дм^3, температуре 90 °С, отношении

твердой и жидкой фазы 1:4 (Рис. 4). Извлечение молибдена в раствор составляет до 99% [10].

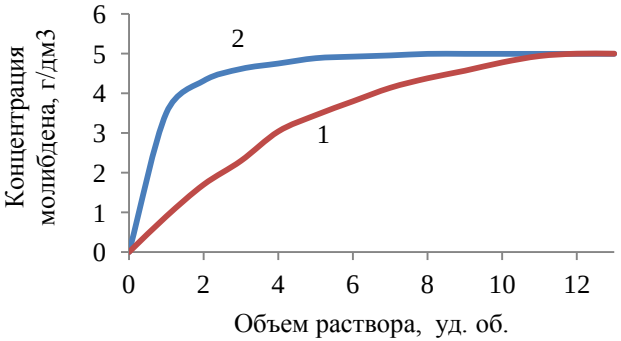


Рис. 3. Выходные кривые сорбции молибдена анионитами А-170(1), А-172(2)

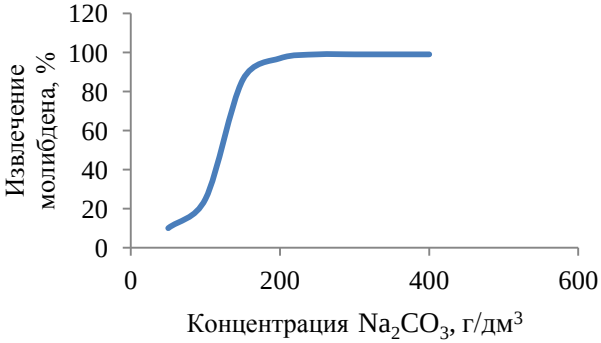


Рис. 4. Зависимость извлечения молибдена в раствор из огарка от концентрации соды

Выводы

1. В лабораторных масштабах установлены условия окислительного обжига молибденового концентрата с добавкой CaO без выделения в газовую фазу сернистого газа и потери летучих соединений молибдена и рения.
2. Из полученного огарка разработаны способы селективного выщелачивания вначале рения, а затем молибдена. Селективное выщелачивание этих металлов является предпосылкой для получения высокочистых молибденовых и рениевых продуктов.

3. Для извлечения рения из раствора выщелачивания опробованы пять сорбентов, из всех опробованных образцов можно выделить Purolite A-172, в связи с его высокой емкостью, а также высокой селективностью к рению в присутствии молибдена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-12039 офи-м-2011).

Литература

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федеров П.И. и др. Редкие и рассеянные элементы // - М.: МИСиС, 2003. Т. 3. - 404 с.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов // М.: Металлургия, 1973. 608 с.
3. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения // - М.: Наука, 2007. - 298 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден // - М.: Металлургия, 1970. - 440 с.
5. Лебедев К.Б. Рений // - М.: Металлургиздат, 1963. - 207 с.
6. Левин В.Я., Антонова Л.Г., Самсонов А.В. и др. Геология и особенности рудогенеза Южно – Шамейского месторождения молибдена на среднем урале // Геология рудных месторождений. 1995. Т.37. № 6. С. 530-539.
7. Харин Е.И., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Зеленин Е.А. Поиск способов извлечения рения из молибденового концентрата // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Труды XVI Международной научно-технической конференции. Изд-во «Форт Диалог-Исеть, 2011. С. 163-168.
8. Харин Е.И., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Зеленин Е.А. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. №12. С. 170-175.
9. Гиллербранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу // - М.: Госхимиздат, 1960. - 345 с.
10. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Лобанов В.Г., Зеленин Е.А. Патент РФ №2393253, Бюл. №18, 27.06.2010

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

Хейн Тху Аунг, Варежкин А.В, Иванов М.В., Макаров А.О.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл. 9, 125047
spiritlay@yandex.ru, ale-varezhkin@yandex.ru

Ключевые слова: мышьяк, мембранное разделение

Мышьяк – токсичный и канцерогенный элемент чрезвычайно опасный для здоровья человека даже на низких уровнях воздействия. В связи с этим Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) в 1993 году повысила стандарт по содержанию мышьяка в питьевой воде с 50 до 10 мкг/л.

В результате выветривания и выщелачивания из горных пород омышьяк попадает в грунтовые воды и далее – в питьевую воду. В ряде районов Юго-Восточной Азии вода содержит 1000 – 3000 мкг/л мышьяка, что представляет собой серьезную угрозу общественному здравоохранению.

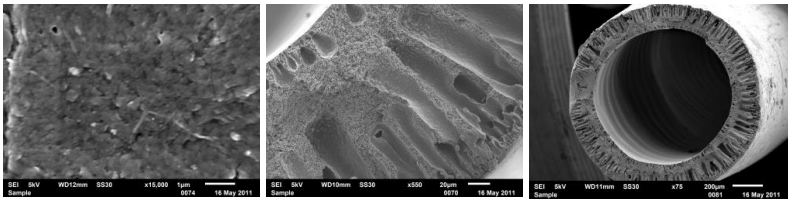
Обычная процедура подготовки питьевой воды (обработка химическими реагентами, осаждение крупных частиц, фильтрация и хлорирование) может оказаться неэффективной в случае удаления из воды микропримесей мышьяка.

При использовании обратного осмоса (ОС) и нанофильтрации (НФ) при концентрации мышьяка в очищаемом потоке выше 1000 мкг/л, необходимый результат очистки достигается только при использовании гибридного процесса, сочетающего НФ и ОС.

В работе рассмотрена принципиальная возможность использования для очистки питьевой воды от микропримесей мышьяка термомембранного способа, где для нагрева напрямую используется солнечная энергия. Предполагается, что данный способ позволит решить задачу очистки воды от микропримесей мышьяка с минимальными технологическим оформлением и энергетическими затратами.

В качестве мембранного процесса выбран метод испарения через пористую мембрану, в котором достижение высокой селективности очистки от неорганических примесей обусловлено переносом воды через мембрану в виде пара.

Мембрана в виде полого волокна (внутренний диаметр – 890 мкм, толщина стенки – 220 мкм была изготовлена по методу фазовой инверсии из поливинилиденфторида (ПВДФ) марки «Фторопласт 2М».



а) б) в)

Рис. 1. Мебрана в виде полого волокна: а) поперечный разрез – общий вид; б) поперечный разрез стенки; в) наружная поверхность

Микроскопический анализ структуры мембраны показывает, что стенка мембраны представляет собой открытую ячеистую структуру, что обеспечивает хорошую проницаемость паров – рис. 1б.

На внешней поверхности мембраны находятся поры диаметром менее 0,1 мкм. На рис.3в эти поры выглядят как более темные участки поверхности.

В результате опытов было показано, что производительность мембранного модуля достигает 1,0 кг /м^2 · час, а содержание мышьяка в пермеате оказалось существенно ниже стандарта ВОЗ (10 мкг/л).

Таблица 1. Результаты разделения модельной смеси методом испарения через мембрану при температуре 343 К

Ион	Концентрация иона в очищаемом потоке, C_f	Концентрация иона в очищенном потоке (пермеате), C_p	Коэффициент удержания, $R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \cdot$	Логарифмический коэффициент очистки, $LRF = -\lg\left(\frac{C_p}{C_f}\right) \cdot$
Ca^{2+}	300,1 мг/л	< 0,1 мг/л	>0,99967	>3,48
As^{5+}	980 мкг/л	< 5 мкг/л	>0,99490	>2,29

Полученные данные свидетельствуют о том, что стандартный мембранный модуль с размерами 70х750 мм и площадью рабочей поверхности 3 м^2 позволит произвести около 3 л/час питьевой воды.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ИЛЬМЕНИТА

Цветкова Е.В.[1], Рябков Ю.И.[2], Секушин Н.А.[2], Назарова Л.Ю.[2]

[1]Сыктывкарский государственный университет
167001 Сыктывкар, Октябрьский пр., 55
[2]Институт химии Коми НЦ УрО РАН
167982 Сыктывкар, Первомайская 48
tskatya2010@yandex.ru, ryabkov-yi@chemi.komisc.ru,
sekushin-na@chemi.komisc.ru, nazarova-lu@chemi.komisc.ru

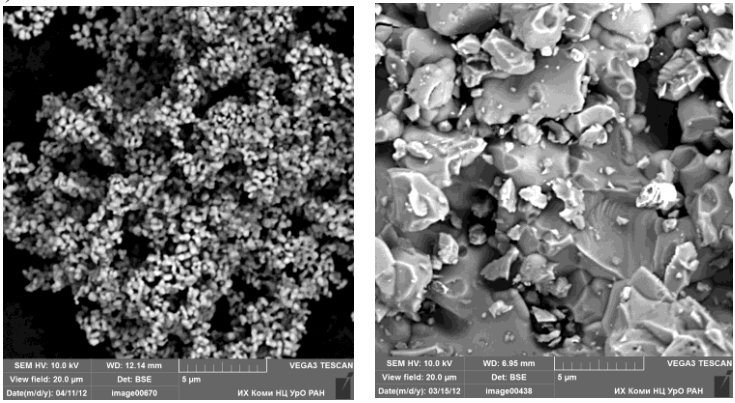
Ключевые слова: ильменит, твердые растворы, титанат никеля, титанат кобальта, титанат марганца

В настоящее время отмечается особый интерес к изучению физико-химических свойств соединений с ильменитоподобной структурой. Для природных и отдельных синтетических ильменитов обнаружены эффекты взаимодействия с электромагнитным излучением в радиодиапазоне, проявление которых в зависимости от химического состава ильменитоподобных соединений мало изучено. Поэтому одной из наиболее актуальных задач является отработка методов синтеза твердых растворов титанатов магнитных (никеля, железа, кобальта, марганца) и немагнитных (магния) атомов с воспроизводимыми кристаллической структурой и свойствами. Из литературных источников известно, что титанаты металлов на основе оксидов никеля, кобальта и железа и др. широко применяются в качестве газовых сенсоров, катализаторов, слабомагнитных полупроводников и др. Их свойства зависят не только от состава и условий получения, но и от дисперсности, степени окристаллизованности, других факторов [1].

В нашей работе проведен синтез твердых растворов титанатов никеля, кобальта, марганца, со структурой ильменита, в которых атомы двухвалентных элементов частично (на 10% или 20%) замещены на атомы железа и магния. Для интенсификации процессов синтеза ильменитоподобных фаз в качестве исходных соединений использовали гидроксиды, нитраты, карбонаты, цитраты металлов, которые на промежуточных стадиях синтеза образуют высокоактивные оксидные реагенты, что обеспечивает образование фазы ильменита при температурах на 150 – 200 ^{o}C ниже известных из литературы [2]. Параллельно проводился синтез твердых растворов титанатов керамическим методом.

Условия синтеза варьировались в следующих интервалах: температура – 1050 ^{o}C – 1200 ^{o}C, время обжига 1 – 8 часов, среда – воздух или вакуум. Как показали данные рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD – 6000), все образцы титанатов имели структуру ильменита.

Средний размер зерна в титанатах, полученных с использованием нитратов составляет 0,2 мкм, а в титанатах, полученных из оксидов – 20 мкм (рис.1).



(а) (б)

Рис. 1. Микрофотографии титаната никеля $NiTiO_3$, полученного пирогидролитическим методом (а) (Т = 1050°С, 2ч, воздух) и твердофазным методом (б) (Т = 1150°С, 5ч, вакуум)

В результате изучения эффектов взаимодействия СВЧ-излучения (диапазон 8-12 ГГц) с синтезированными образцами с использованием генератора стоячих волн установлено следующее. Для керамических продуктов с повышением дисперсности отмечено появление окон с существенным понижением отражения СВЧ-излучения. Для объяснения этого эффекта будут продолжены теоретические и экспериментальные исследования ильменоподобных титанатов.

Работа выполняется при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН.

Литература

1. Yi-Jing Lin, Yen-Hwei Chang, Wein-Duo Yang, Bin-Siang Tsai Synthesis and characterization of ilmenite $NiTiO_3$ and $CoTiO_3$ prepared by a modified Pechini method // J.Non.Cryst.Sol. 2006 V.352. P.789-794
2. By Loshkarev, B. A.; Yudin, I. A.; Mikhailova, N. A. Edited by Vertushkov // G.N. From Mineral. Kristallogr Tr. Soveshch. 1971. P.208-211.

НАНОСИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ИНТЕРКАЛЯТОВ ДИСЕЛЕНИДА НИОБИЯ

Чепига Л.Н., Куликов Л.М., Талаш В.Н., Аксельруд Л.Г.[(1)]

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина, sem_kob@ipms.kiev.ua;

[(1)]Львовский национальный университет им. И. Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина.

Ключевые слова: нанохимия, наносинтез, интеркаляция

Одним из актуальных научных направлений в нанофизике, нанохимии и нанотехнологии являются исследования неорганических двумерных наноструктур - графеноподобных наночастиц (“inorganic graphene-like nanostructures”; “2D nanostructures”; “ultrathin nanolayers”; „слоистые, двумерные (2D), квазидвумерные наноструктуры”) дихалькогенидов d-переходных металлов, в частности 2H-MCh_2 (M=Nb, Ta; Ch=S, Se; структурный тип – 2H-TaS_2, металлический тип проводимости) и их интеркаляционных нанофаз. Ожидается, что они будут иметь особые физические характеристики, по аналогии с графеном или графеновыми слоями, для которых прогнозируются и уже установлен ряд уникальных физических свойств в сравнении с таковыми для углеродных нанотрубок или фуллеренов. Дихалькогениы d-переходных металлов в виде графеноподобных наночастиц и их интеркаляционные нанофазы имеют значительные перспективы для создания новых многофункциональных наноматериалов разнообразного назначения на их основе:

- наноматериалы для преобразователей энергии (литиевые химические источники тока, фотоинтеркаляционные преобразователи солнечной энергии);
- водородсодержащие наноматериалы, водородные наносенсоры;
- твердые, радиационно-стойкие наносмазки для космических и наземных условий эксплуатации при высоких и низких температурах;
- твердые наносмазочные добавки к промышленным маслам и смазкам для улучшения их триботехнических параметров;
- наноматериалы с экстремально высокими амортизирующими характеристиками при воздействии очень больших давлений („наноброня”);
- магнитные наноматериалы;
- теплоизоляционные наноматериалы с рекордно низкими значениями теплопроводности.

Наносинтез выполнен по схеме «сверху – вниз» с применением активированных процессов электрохимической интеркаляции (Li^+/H_2O) микронных порошков автоинтеркалятов 2H-$Nb_{1,02(1)\div1,29(1)}Se_2$. Временные характеристики гальваностатических процессов интеркаляции изучены с использованием потенциостата (ПИ-50-1, электрод сравнения – AgCl). Струк-

турные свойства диспергированных порошков изучены на основе рентгеновских исследований, сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии, а также спектров комбинационного рассеяния света.

Установлено, что активированные процессы интеркаляции (Li^+/H_2O) приводят к значительному диспергированию микронных частиц 2H-$Nb_{1,02(1)}Se_2$ вдоль плоскостей спайности, где действуют слабые ван-дер-ваальсовые силы. Показано, что уровень автоинтеркаляции микронных частиц 2H-$Nb_{1,02(1)\div1,29(1)}Se_2$ и величина тока существенно влияют на временные характеристики катодных потенциалов.

Получены гомогенные, анизотропные графеноподобные наночастицы 2H-$Nb_{1,02(1)}Se_2$ (структурный тип – 2H-TaS_2) со средними размерами 22,7(7) – 46,4(1,4) нм в кристаллографическом направлении [013], 61,9(1,7) – 144(7) нм – для [110]. Размеры наночастиц эффективно регулируются кинетическими параметрами процесса интеркаляции. Уровень автоинтеркаляции при диспергировании микронных частиц 2H-$Nb_{1,02(1)}Se_2$ практически не изменяется и составляет 0,02(1). Значения параметра элементарной ячейки *c* наночастиц 2H-$Nb_{1,02(1)}Se_2$ коррелируют с их средними размерами.

По результатам сканирующей электронной микроскопии плоские (2D) наночастицы 2H-$Nb_{1,02(1)}Se_2$ достаточно близки к правильной шестиугольной форме с значительной анизотропией розмеров длины и толщины, образуют множественные конгломераты и не содержат других типов частиц.

Природа и содержание интеркалирующего металла, структурный тип интеркалированной фазы Cu_xNbSe_2 ($0 \le x \le 0,75$) оказывают существенное влияние на процессы диспергирования в аналогичных условиях. В случае $Cu_{0,20}NbSe_2$ (структурный тип – 2H-TaS_2) получены соответствующие наночастицы со средними размерами 5,1(2) нм в направлении [013]. Для исходного $Cu_{0,75}NbSe_2$ (структурный тип – 2H-MoS_2) осуществляется частичная деинтеркаляция меди: образуется $Cu_{0,68(1)}NbSe_2$ (структурный тип – 2H-MoS_2) со средними размерами частиц более 200 нм.

Графеноподобные интеркалированные дихалькогениды Me_xMCh_2 (Me = водород, металлы, органические соединения; M = Nb, Ta; Ch = S, Se; структурный тип – 2H-TaS_2) с широким набором структурно-чувствительных физических свойств перспективны для создания вышеуказанных 2D наноматерилов.

ЛОКАЛЬНЫЙ И ПОСЛОЙНЫЙ ИСП-МС АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ПРОБООТБОРА

Черноножкин С.М., Викулова Е.С., Сапрыкин А.И.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
saprykin@niic.ru

Ключевые слова: химический анализ, ИСП-МС, лазерная абляция, CVD покрытия

Тонкие плёнки и покрытия толщиной вплоть до моноатомных слоёв играют важную роль в развитии современных технологий. Поскольку функциональные свойства таких объектов зависят от их состава, то особенно важным становится количественный элементный анализ покрытий. Природа подобных объектов ограничивает возможность применения методов, использующих травление образца. Предпочтение отдают методам анализа, которые позволяют выполнять прямой инструментальный анализ – это рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, а также методы вторичной ионной масс спектрометрии. Лазерная абляция является альтернативным способом пробоотбора материала тонкого слоя с подложки для последующего ИСП-МС анализа. Воздействие интенсивного лазерного излучения на материал мишени приводит к образованию парогазового облака, твёрдых фрагментов и брызг расплавленного материала. Образовавшийся в результате эволюции данного облака твёрдый аэрозоль переносится потоком газа в ИСП масс-спектрометр.

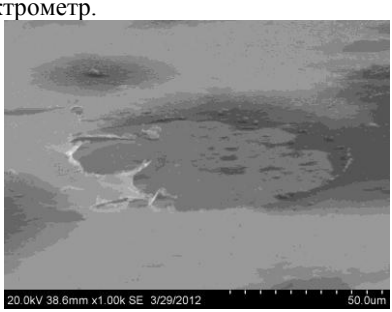


Рис. 1. СЭМ изображение места воздействия серии лазерных импульсов на тонкую CVD плёнку NiO на кремниевой подложке. Параметры абляции: плотность энергии 0,06 Дж/см^2, частота 10 Гц, диаметр луча 100 мкм; скорость потока He 0,250 л/мин; количество импульсов - 160.

В работе использовали образцы тонких покрытий толщиной до нескольких десятков нанометров, полученные CVD методом. Также анализировали двуслойные тонкие плёнки карбонитрида кремния, полученные методом плазмохимического разложения гексаметилдисилозана на металлизированной поверхности кремниевой пластины.

В работе оптимизированы параметры для контролируемого пробоотбора и количественного химического анализа тонких CVD слоёв с учётом механизмов взаимодействия лазерного излучения с материалом образца. Показано, что при интенсивности излучения лазера ниже порогового не происходит распыления вещества подложки. Благодаря этому можно выбрать плотность энергии лазера, при которой происходит отслоение и испарение тонкого слоя покрытия без эрозии подложки. Это наглядно продемонстрировано на рис. 2, где приведена зависимость от плотности энергии лазера ИСП-МС сигналов Ni (CVD слой) и Si (материал подложки). При повышении плотности энергии излучения до 0,35 Дж/см^2 происходит испарение подложки и резко возрастает погрешность анализа.

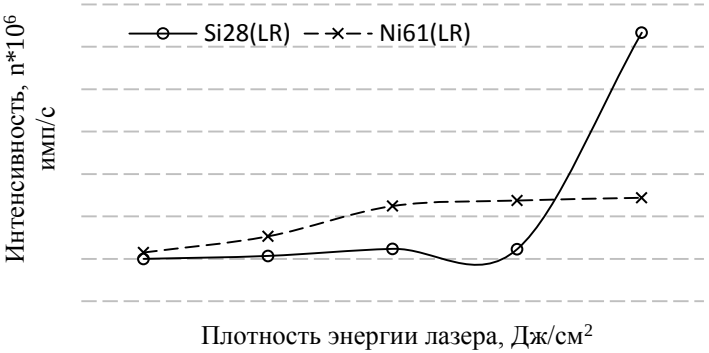


Рис. 2. Зависимость интенсивностей Ni (CVD слой) и Si (материал подложки) от плотности энергии лазерного излучения. Параметры абляции: скорость сканирования 25 мкм/с; частота 10Гц; диаметр луча 100 мкм; скорость потока He 0,250 л/мин

Оптимизация параметров пробоотбора позволяет определять соотношения основных компонентов тонких CVD слоёв толщиной 60-1000 нм методом ЛА-ИСП-МС с относительным стандартным отклонением 4-10%. Правильность определения оценена сравнением с результатами независимого метода анализа.

ЛА-ИСП-МС позволяет производить послойный анализ покрытий и тонких слоёв. В качестве примера в работе представлено применение ЛА-ИСП-МС для послойного анализа тонкого покрытия с послойным разрешением ~500нм и пространственным разрешением ~50 мкм.

СЕМЕЙСТВО ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $MLn(MoO_4)_2$ (M=Tl, Rb; Ln=Pr–Eu): СТРУКТУРА, МИКРОМОРФОЛОГИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

Чимитова О.Д., Атучин В.В., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Молокеев М.С., Базарова Ж.Г.

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
chimitova_od@mail.ru

Ключевые слова: молибдат, структура, микроморфология, спектроскопия

Двойные молибдаты щелочных и редкоземельных элементов $M^+R^{3+}(MoO_4)_2$ интенсивно исследуются в связи с наличием у них ценных свойств для электроники и лазеров [1].

Данное исследование посвящено твердофазному синтезу двойных молибдатов $MLn(MoO_4)_2$ и изучению их морфологических и структурных свойств.

$MLn(MoO_4)_2$ получали в результате многостадийного отжига с промежуточными перетираниями стехиометрических количеств оксидов лантаноидов, триоксида молибдена и молибдатов таллия и рубидия при температуре 400−600°C в течение 100 ч. Процедуру гомогенизации периодически повторяли через 10–30 ч отжига.

Двойные молибдаты обладают яркой окраской, характерной для оксидов, в состав которых входят ионы Ln^{3+}. Данные соединения нерастворимы в органических растворителях (этанол, четырех-хлористый углерод), однако при нагревании растворяются с разложением в минеральных кислотах (HCl, HNO_3).

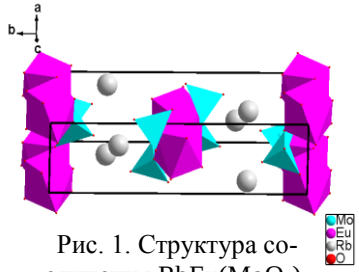
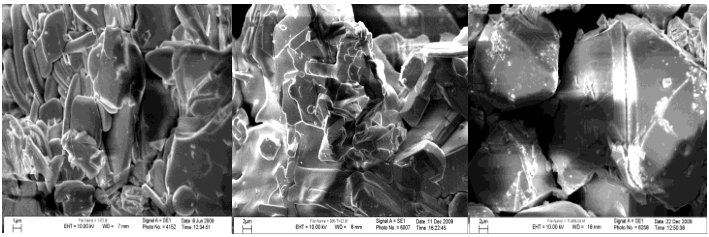


Рис. 1. Структура соединения $RbEu(MoO_4)_2$

Структура этих двойных молибдатов каркасная, составлена из тетрагональных антипризм LnO_8 и RbO_8, соединенных между собой боковыми ребрами и чередующихся в шахматном порядке. Слои объединяются в каркас посредством общих кислородных вершин с межслоевыми MoO_4-тетраэдрами (рис.1).

Микроморфология частиц полученных соединений показана на рис.2. Видно, что доминируют сростки пластинчатых форм с поперечным размером 5-10 мкм и толщиной ~1 мкм, что может быть индикатором слоистой кристаллической структуры данного вещества.



a b c

Рис. 2. Микроморфология частиц:
a) $RbNd(MoO_4)_2$, b) $TlNd(MoO_4)_2$, c) $TlPr(MoO_4)_2$

Исследование химического состава поверхности выполнена на установке анализа поверхности SSC, Riber методом РФЭС с использованием немонохроматизированного рентгеновского излучения от алюминиевого источника с энергией линии AlKα равной 1486.6 эВ. Инструментальное разрешение составляло около 0.7 эВ. Калибровка энергии связи выполнялась по пику адсорбированного углерода с энергией связи 284.6 эВ. Спектры КР были сняты на спектрометре TriVista 777, линии 532 нм (200 мВт) при комнатной температуре. На рис. 3. приведен КР спектр $RbSm(MoO_4)_2$.

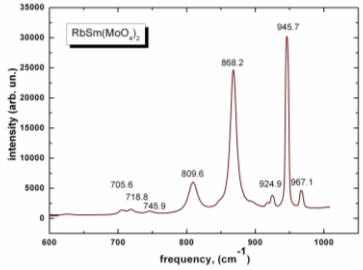


Рис. 3. КР спектр двойного молибдата $RbSm(MoO_4)_2$

Спектроскопические параметры подтверждают слоистый характер кристаллической структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.и, гранта РФФИ № 11-08-00681-а, 12-02-90720-моб_ст.

Литература

1. Атучин В.В., Чимитова О.Д., Гаврилова Т.А., Молокеев М.С., Сунг-Джин Ким, Суровцев Н.В., Базаров Б.Г., J. Cryst. Growth 318 (2011) 683-686.
2. Перепелица А.П., Голуб А.М. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21 Вып. 11. С. 2918.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Чинь Н.Х., Арсенов А.В., Лэ Тхи Ким Ань

Белорусский государственный университет,
220030 Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4
ngochoangch10@yahoo.com, zajogin_an@mail.ru

Ключевые слова: нитрид алюминия, сдвоенные лазерные импульсы, процессы абляции, эмиссионные спектры

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров алюминия и (или) соединений алюминия, типа AlN, для использования в технологиях напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd^{3+} (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм.

Динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования AlN в глубине кратера исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пластинку алюминиевого сплава толщиной 1 мм от энергии их (15-65 мДж), изменения временного интервала между ними (1-12 мкс).

Динамика образования молекулы AlN, одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с азотом, изучена по эмиссионным спектрам этой

молекулы при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. Наибольшая интенсивность полос наблюдается при интервале между импульсами порядка 10 мкс. С использованием указанного интервала нами проведено исследование процесса образования AlN от энергии импульсов в зависимости от номера воздействующего на мишень импульса. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 1.

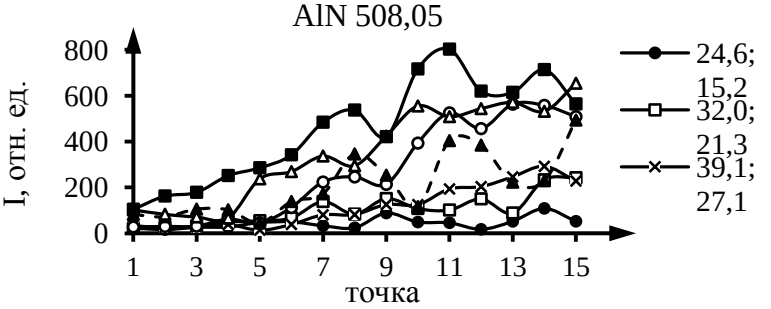


Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы AlN 508,05 нм от номера импульса (глубины кратера) при различных энергиях импульсов (в рамке энергия в мДж первого и второго импульса соответственно)

Установлено, что процесс образования радикалов AlN существенно увеличивается с увеличением энергии импульсов и особенно это заметно с увеличением глубины кратера. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlN указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с). Выбирая энергию импульсов и материал можно управлять процессами образования нитридов и оксидов, как в плазме, так и в процессах напыления их на подложки.

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ

Чинь Н.Х., Патапович, М.П., Фам Уиен Тхи

Белорусский государственный университет,
220030 Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4
ngochoangch10@yahoo.com, Masha_P@tut.by

Ключевые слова: оксиды кальция и алюминия, сдвоенные лазерные импульсы, процессы абляции, пористые образцы

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd^{3+} (модель LS2131 DM).

Смесь водных растворов хлоридных солей кальция и алюминия были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел при нанесении растворов на подложку. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 5-10 нм. Для совместного удержания солей в качестве осадителя элементов использована гидроокись натрия. Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов при различных энергиях и между импульсных интервалах в атмосфере воздуха.

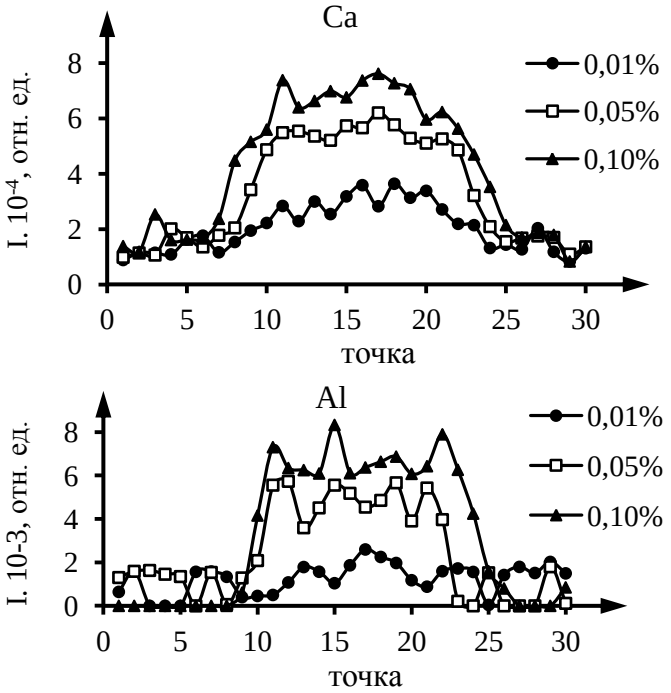


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ca (λ=393,367 нм) и Al (λ=396,153 нм)

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, давления ударной волны, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с). Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования оксидов, как в плазме, так и в пористом теле. В зависимости от состава растворов и соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и нанопорошков композиционного состава.

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОПРОВОДОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ

Чуб Д.С., Гуда А.А., Мазалова В.Л.

НОЦ «Наноразмерная структура вещества» Южного федерального университета, Зорге 5, г. Ростов-на-Дону, 344090 Россия
dmchub@yandex.ru

Ключевые слова: разбавленные магнитные полупроводники, спектроскопия рентгеновского поглощения

Основу нового поколения спинтронных материалов составляют разбавленные магнитные полупроводники (РМП) [1]. Отличительной особенностью этого класса магнитных полупроводников является зависимость магнитных свойств от концентрации легирующего элемента и плотности носителей тока [2].

В настоящей работе представлено теоретическое исследование локальной атомной, электронной и магнитной структуры разбавленных магнитных полупроводников на основе нитрида алюминия, допированного железом.

Для определения локальной атомной структуры AlN:Fe были проведены *ab initio* расчеты в рамках теории функционала электронной плотности Кона-Шема, реализованного в программном комплексе ADF BAND 2010 [3]. Для моделирования точечного дефекта внедрения атома железа. Использовалась суперъячейка, содержащая 2x2x2 ячеек примитивной структуры AlN. Рассматривались три типа внедрения атома железа в структуру AlN: железо в тетраэдрическом междоузлии, железо в октаэдрическом междоузлии и замещение атома алюминия атомом железа. Для каждого дефекта была проведена релаксация атомных позиций в суперъячейке.

Теоретические спектры за краем рентгеновского поглощения были получены с помощью метода полного многократного рассеяния, реализованного в программном коде FEFF8.4.

Для определения электронной и магнитной структуры нитрида алюминия, допированного железом, использовался метод линеаризованных присоединенных плоских волн, реализованный в программном комплексе Wien2k. Перед расчетом свойств была проведена минимизация полной энергии системы. Использовались GGA:PBE схема обменно-корреляционного потенциала, суперъячейка 2x2x2 и граничный коэффициент $R_{MT}K_{max}$ =6.0, где R_{MT} – радиус наименьшей атомной сферы в элементарной ячейке, а K_{max} является модулем самого большого вектора K.

Орбитальный и спиновой магнитный момент был рассчитан на основании данных спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES) и кругового магнитного дихроизма (XMCD) используя правила сумм [4,5].

Детали интегрирования спектров XMCD и XANES описаны в [6].

Таблица 1. Полученные значения орбитального и спинового магнитных моментов Fe в AlN:Fe при 200 и 300 К в единицах μ_B/атом

	200K	300K
спиновый момент	0,37	0,05
орбитальный момент	0,13	0,07

Рассчитанные с помощью правила сумм магнитные моменты, приходящиеся на атом Fe отличаются от измеренных на СКВИДе [7]. Преположительно вклад в магнитный момент AlN:Fe вносят не только атомы железа, но и другие атомы, образующие данное соединение.

Литература

1. D. D. Awschalom and M. E. Flatte, Nature physics, 3 (2007)
2. Tomasz Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides, Nature Materials, 10 (2010)
3. BAND2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com
4. B.T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. 68, 1943 (1992).
5. P. Carra et al, Phys. Rev. Lett. 70, 694 (1993).
6. R. Wu, D. Wang, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 71, 3581 (1993)
7. S. P. Lau et al., Appl. Phys. Lett. 90, 193118 (2007)

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОСМЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА И ОКСИДА ЦИНКА

Чудинова Н.Н., Кузовкова А.А., Киенская К.И., Сигал К.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; 125047,г. Москва, Миусская площадь, д.9.
natalya.chudinova@basf.com

Ключевые слова: гидрозоли, оксид цинка, металлическое серебро, косметические композиции, антибактериальные свойства

Современные условия жизни требуют постоянного развития технологий с целью повышения качества лекарственных и косметических препаратов. В частности, использование нанотехнологий позволяет получать косметические средства различного назначения – антибактериальные, антисептические, защищающие от воздействия УФ-лучей и т.д. В данной работе показана возможность синтеза водных дисперсий (гидрозолей) оксида цинка и металлического серебра и создания на их основе антибактериального косметического крема.

В качестве основы косметического крема была использована прямая эмульсия, состав которой выбирался, учитывая ряд факторов. Во-первых, эмульсия должна состоять из компонентов, уже используемых при производстве косметических средств, и, во-вторых, базироваться на индивидуальных веществах, чтобы при разработке рецептуры, на основе физико-химических расчетов установить роль каждого их них в обеспечении устойчивости конечной композиции. Вторая причина представляет особый интерес, поскольку состав большинства косметических композиций является секретом фирмы-производителя и его научно-обоснованный подбор не публикуется в открытой печати.

В разрабатываемой эмульсии в качестве масляной фазы выступал каприловый/каприновый триглицерид (торговое название Myritol 312) - полярное масло, с величиной межфазного натяжения на границе вода-масло 21,1 мДж/м^2. Стабилизатор представлял собой смесь двух ПАВ: анионного - стеароилглутамата натрия (торговое название Eumulgin SG) и неионного – алкил (C_8-C_{16}) глюкозида (торговое название Plantacare 818 UP), поскольку известно, что смешанные стабилизаторы в большинстве случаев эффективнее индивидуальных. Регулятором вязкости выступал структурообразователь - цетеариловый спирт. При концентрации смеси ПАВ 1,43 моль/м^3 параметр взаимодействия β_σ, рассчитанный в соответствии с классическим подходом Розена [1], является отрицательным и довольно большим по абсолютной величине (β_σ = -4.73). Это свидетельствует о проявлении сильного межмолекулярного взаимодействия между молекулами ПАВ в адсорбционном слое и к более

эффективной стабилизации масляной фазы в эмульсии. При подобранном соотношении и указанной концентрации ПАВ удалось получить стабильную эмульсию, содержащую 6% масс. масляной фазы, что вполне подходит для косметического крема. Для достижения необходимой вязкости концентрация структурообразователя составила 3,5 % масс.

Дисперсии наночастиц оксида цинка и металлического серебра получали из нитратов соответствующих металлов. Гидрозоль оксида цинка – гидролизом соли с последующей пептизацией при нагревании. Данный способ позволяет получать 0,3-0,5% масс. дисперсии.

Гидрозоль металлического серебра синтезировали с использованием реакции «серебряного зеркала», с использованием глюкозы. Таким образом были получены гидрозоли, содержащие 0,05-0,1% масс. металлического серебра. Микрофотографии частиц синтезированных гидрозолей иллюстрирует рис. 1.

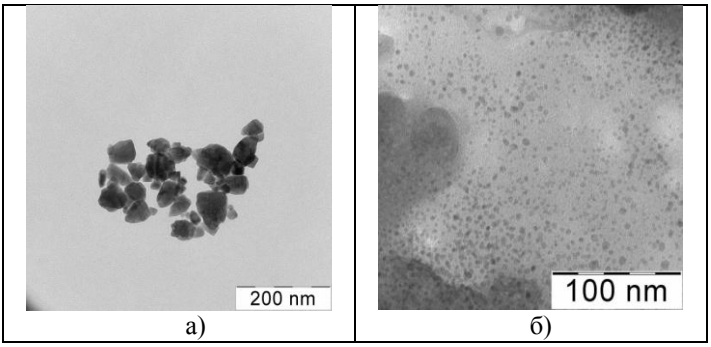


Рис. 1. Микрофотография частиц, представляющих собой дисперсную фазу гидрозолей: а) оксид цинка; б) металлическое серебро

Введение синтезированных гидрозолей в косметическую базу позволило получить композиции, проявляющие антибактериальную активность по отношению к бактериям семейства Streptococcus agelactiae, Staphylococcus aureus и бактериям типа Pseudomonas aeruginosa; кроме того, кремы, содержащие наночастицы диоксида цинка являются весьма эффективными УФ-фильтрами.

Литература

1. Rosen M.J., Zhou Q. Surfactants-surfactants interactions in mixed monolayers and in mixed micelles formations // Langmur. 2001. V.17. № 12. P.3532-3537.

СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ БЕСКОНЕЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ХИРАЛЬНОСТИ (5,5) И (10,0)

Шадрин Е.О., Мурзашев А.И.

Марийский государственный университет, Россия, г. Йошкар-Ола
shadrineo@yandex.ru, nanotubes59@mail.ru

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, плотность электронных состояний, спектр оптического поглощения

В настоящее время сложилось мнение, что УНТ проявляют металлические свойства, если разность хиральных индексов кратна трем, в противном случае они являются полупроводниками. Это следует из расчетов, выполненных Дресселхаусом и др. [1-3]. Но экспериментальные данные не выявляют однозначной зависимости электропроводящих свойств УНТ от разности хиральных индексов.

Для расчетов энергетического спектра в гексагональной решетке необходимо выделить две формально неэквивалентные подрешетки с узлами типа «*a*» и «*b*». Таким образом, полученную систему можно описать следующим гамильтонианом модели Шубина-Вонсовского-Хаббарда (ШВХ):

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} \left(a^{+}_{i,\sigma} a_{i,\sigma} + b^{+}_{i,\sigma} b_{i,\sigma} \right) + B \sum_{i,j,\sigma} (a^{+}_{i\sigma} b_{j\sigma} + b^{+}_{j\sigma} a_{j\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} \left(n^{a}_{i,\uparrow} n^{a}_{i,\downarrow} + n^{b}_{i,\uparrow} n^{b}_{i,\downarrow} \right) \qquad (1)$$

Здесь ε - собственная энергия электрона, B - интеграл перескока между соседними узлами, U - энергия кулоновского взаимодействия на одном узле. С учетом этого энергетический спектр расщепляется на две хаббардовские подзоны: верхнюю и нижнюю.

$$\{\varepsilon + BE_k, \varepsilon + BE_k + U, \varepsilon - BE_k, \varepsilon - BE_k + U\}, \qquad (2)$$

где E_k:

$$E_k = \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{1}{2}ck_y\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x\right)\cos\left(\frac{1}{2}ck_y\right)} \qquad (3)$$

Используемые параметры для модели ШВХ следующие: U=7 eV, B=1 eV, $\varepsilon = -U/2$, n=1/2. Как сказано ранее, дисперсионные кривые расщепляются на две, расстояние между которыми равно U. Хаббардовские подзоны разделены щелью $\Delta = V\text{-}U$, где V ширина подзоны и равна $V=6B$. Так как при значении n=1/2 нижняя подзона полностью заполнена, а верхняя пустая, то данная УНТ является полупроводником с шириной щели $\Delta \sim 1$ eV. Таким образом, данный результат противоречит [1,2], но не противоречит экспериментальным данным электропроводности УНТ [4]. Аналогично, с теми же параметрами рассчитан энергетический спектр для УНТ хиральности (10,0).

Рассчитав энергетический спектр, можно получить оптические свойства системы (рис. 1). Спектры были рассчитаны на симметричных переходах между особенностями Ван Хова, так как в таком случае интенсивность максимальна [5]. Для хиральности (5,5) получены следующие пики при 1.04, 1.28, 2.05, 3.16, 4.38, 5.05 и 5.78 eV, а для (10,0) - 1.03, 1.3, 1.85, 2.77, 3.87, 5.0, 5.72, 6.2 и 6.6 eV. На вставке к рисунку 1 представле-ны эксперименталь-ные данные, здесь имеются острые максимумы при 0.5-0.7 eV, 1.3 eV, 1.8 eV и широкий размытый максимум при 5 eV [6]. Первые три пики, по всей видимости, соответствуют полученным результатам. Пики поглощения при энергии больше 2 eV, скорее всего в эксперименте не разрешаются и в совокупности с пиком в 5 eV образуют размытый максимум при 5 eV, наблюдаемый в эксперименте.

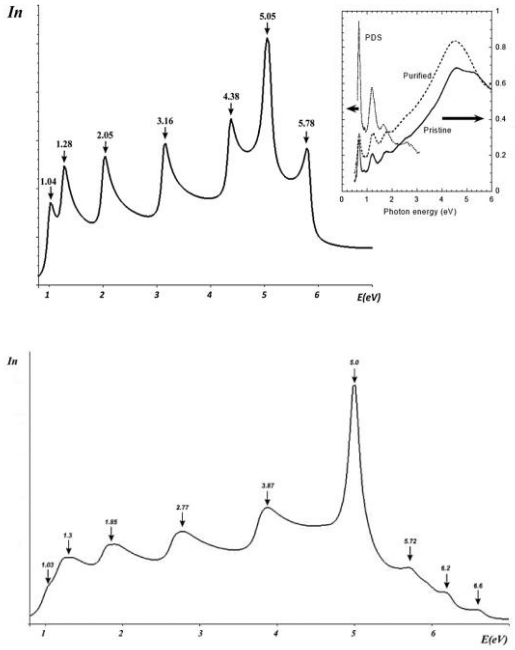


Рис. 1. Спектры оптического поглощения УНТ хиральности (5,5) – верхний; (10,0) – нижний

Литература

1. R. Satio, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992).
2. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Carbon **33**, 883 (1995).
3. P.R.Wallace. Phys. Rev. 71, 622, (1947).
4. А.В. Елецкий. УФН **179**, 225 (2009).
5. Stephane Berciaud, Laurent Cognet, Philippe Poulin, R. Bruce Weisman, and Brahim Lounis. NANO Letters **7**, 1203 (2007).
6. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniva, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba. Synthetic Metals **103** (1999) 2555.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДОВ

Шалин А.С.*,**

**Ульяновский филиал Учреждения Российской академии наук Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,*
***Научно-исследовательский институт Ульяновского государственного университета*
shalin_a@rambler.ru

Ключевые слова: коллоид, нанооптика, квазирегулярное приближение

Метод эффективной среды, предложенный Максвеллом-Гарнеттом для описания оптических свойств неупорядоченных композитных сред, а также последующие его модификации (теория Бруггемана, Клаузиуса-Мосотти и т.д.) имеют достаточно узкую область применимости, поскольку учитывают лишь электростатическое взаимодействие нановкраплений без учета запаздывания. Как показано в ряде работ [1] подобного приближения оказывается недостаточно для адекватного описания систем, в которых существенны эффекты когерентного рассеяния, интерференции рассеянного наночастицами поля, запаздывание электродинамического взаимодействия, а также в случае, когда поле неоднородно в объеме наночастицы. Использование же точных численных методов (например, метода конечных элементов FEM, конечных временных разностей FTDT, методу связанных диполей CDA и т.д.) сопряжено, в силу ряда особенностей последних, с гигантскими затратами компьютерного времени.

В данном докладе нами обсуждается метод, основанный на формализме интегральных уравнений, ранее использованном нами для исследования различных упорядоченных наноагрегатов [3], и квазирегулярном приближении, позволяющий рассчитывать оптические свойства коллоидного наноагрегата в тех диапазонах материальных и геометрических параметров, где соответствующие теории эффективной среды дают большую погрешность либо вообще неприменимы.

Суть рассматриваемого квазирегулярного приближения, ранее использованного в рамках метода связанных диполей в работе [2] заключается в подмене истинно хаотического коллоидного агрегата системой, представленной на рис. 1, являющейся хаотической лишь в пределах домена, упорядоченное распределение которых и составляет композит.

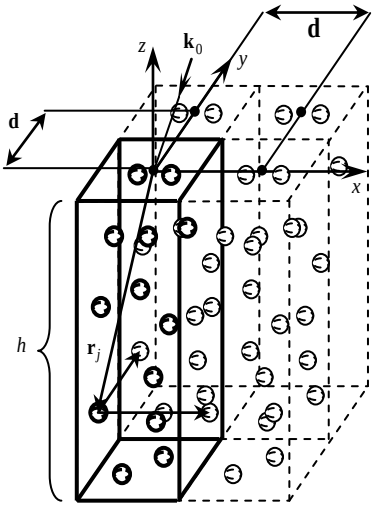


Рис. 1. Представление хаотической системы в виде квазирегулярного агрегата путем транслирования домена с характерным размером и, соответственно, постоянной трансляции **d**

Использование указанного подхода позволяет сократить количество решаемых уравнений до числа частиц в домене, поскольку расчет квазиупорядоченной части возможен путем перехода в фурье-пространство.

При этом, поскольку предлагаемый метод трактует гетерогенную среду микро-скопически, возможен учет индивидуальных особенностей наночастиц, таких как форма, размер и пр., а также, при необходимости, - взаимодействия композитной пленки с подстилающей средой. Показано, что в области своей применимости теория Максвелла-Гарнетта дает результаты, находящиеся в хорошем согласии с результатами расчетов в рамках предлагаемого метода.

Рассмотрены и изучены эффективные оптические параметры (показатель преломления и коэффициент поглощения) наночастиц в агрегате, показано, что указанные величины являются весьма неоднородными по объему ансамбля и, в частности, достигают некоторых «экзотических», например, отрицательных, значений. На основе данного эффекта нами предлагается принцип построения среды с обратным лучепреломлением на основе манипуляции поляризацией наночастиц электромагнитным полем особой конфигурации. Этот способ, по сути, эквивалентен используемому в настоящее время для создания «левых» сред в СВЧ – диапазоне, поскольку основан на манипулировании поляризацией рассеивателей излучения, за тем лишь исключением, что классически этого достигают изменением формы, размеров и материала объектов, а в рассматриваемом случае предлагается использовать дополнительное, особым образом сконфигурированное поляризующее поле.

Литература

1. Mishchenko M. I., Travis L. D., Lacis A. A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. Cambridge university press, 2002. 457 p.
2. Sukhov S., Haefner D., Dogariu A. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 066709.
3. Шалин А.С. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. №. 6 (в печати).

СЛОЙ НАНОПОР КАК ПРОСВЕТЛЯЮЩАЯ СТРУКТУРА

Шалин А.С.*,**

**Ульяновский филиал Учреждения Российской академии наук Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,*
***Научно-исследовательский институт Ульяновского государственного университета*
shalin_a@rambler.ru

Ключевые слова: оптическое просветление, слой наночастиц

За последние несколько лет различными авторами неоднократно высказывалась идея о возможности радикального повышения прозрачности среды за счет использования специальных нанопокрытий. В работе [1] показано, что нанесение на поверхность кремния «ворса» из SiO_2 и TiO_2 нанотрубок способно уменьшить отражательную способность подложки до 0.05% на некоторых длинах волн. Аналогичный эффект обнаружен также в массивах углеродных нанотрубок и обусловлен «запутыванием» света в разреженной хаотической наноструктурной системе. В работе [2] явление погашения отражения упорядоченным нанокристаллом было исследовано экспериментально на примере периодического слоя из полимерных наноконусов, нанесенного на поверхность линзы.

В данном докладе обсуждаются оптические свойства полубесконечной диэлектрической среды, модифицированной однослойным квазикристаллом из нанополостей. Показано, что формирование единственного монослоя упорядоченно распределенных в пространстве нанопор способно повысить прозрачность среды до близких к 100% значений в широком спектральном диапазоне. При этом эффект просветления может быть получен как для слабопреломляющих, так и для сильнопреломляющих сред.

На основе разработанного нами метода, обладающего, при выполнении условий

$$k_0 a \ll 1, \; k_0 n a \ll 1, \qquad (1)$$

высокой точностью по отношению к точным численным расчетам *ab initio*, можно получить следующее выражение для коэффициента отражения системы, формально повторяющее формулу Эйри, известную в теории классических просветляющих покрытий [3]:

$$\hat{r} = \frac{\hat{R}_{12} + \hat{R}_l \exp\left\{2i\tilde{n}_m \left(\mathbf{k}_0 \boldsymbol{\Delta}\right)\right\}}{1 - \hat{R}_{21}\hat{R}_l \exp\left\{2i\tilde{n}_m \left(\mathbf{k}_0 \boldsymbol{\Delta}\right)\right\}}, \qquad (2)$$

где a, n – радиус и показатель преломления нанообъекта, k_0 – волновой вектор в вакууме, $\hat{R}_l$ - тензор нефренелевских коэффициентов от-

ражения монослоя наночастиц, $\hat{R}_{12}$ - тензор френелевских коэффициентов отражения среды в отсутствие слоя наночастиц, $\tilde{n}_m$ - показатель преломления просветляемой среды и $\mathbf{\Delta}$ - расстояние от ее поверхности до плоскости, проходящей через центры нанообъектов.

Соотношение (2) позволяет сделать следующие выводы:

1) Слой наночастиц является «мнимой» границей между двумя средами, проходит через центры нанообъектов и обладает сложными коэффициентами отражения и пропускания. Таким образом, рассматриваемая система может быть представлена в виде пленки, толщиной Δ, расположенной на полубесконечной подложке, хотя и подложка, и пленка состоят из одного и того же материала.

2) Фазовый сдвиг $2i\tilde{n}_m\left(\mathbf{k}_0\mathbf{\Delta}\right)$, имеющий место в классической системе «пленка на подложке» и возникающий, благодаря изменению длины волны, не позволяет удовлетворить условию интерференционного минимума отражения $2i\tilde{n}_m\left(\mathbf{k}_0\mathbf{\Delta}\right)=\pi$ в широком спектральном интервале, в связи с чем используются многослойные покрытия. В рассматриваемой системе данное ограничение может быть частично обойдено благодаря наличию фазового сдвига $\rho(\lambda)$ (зависящего от длины волны), возникающего при отражении волны от слоя наночастиц. Данный фазовый сдвиг может быть использован для частичной компенсации изменения $2i\tilde{n}_m\left(\mathbf{k}_0\mathbf{\Delta}\right)$.

3) Для достижения эффекта компенсации фазовых сдвигов и широкополосного просветления необходимо использовать непроводящие частицы с показателем преломления, меньшим, чем показатель преломления просветляемой среды ($n<\tilde{n}_m$).

В работе [3] нами показано, что подложка может быть просветлена в широком спектральном диапазоне при помощи слоя из нанополостей. Данный эффект присущ только наноструктурной системе и не может быть получен в массивных пленках.

Литература

1. J.-Q. Xi, F. Schubert Martin, Kim Jong Kyu, et al., Nature Photonics, 1, 176 (2007).
2. Takashi Yanagishita, Kazuyuki Nishio, Hideki Masuda., Appl. Phys. Express, **2**, 022001 (2009).
3. A. S. Shalin. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **91**, 705 (2010) [JETP Lett. **91**, 637 (2010)].

ОПТИЧЕСКИЙ УСКОРИТЕЛЬ НАНОЧАСТИЦ

Шалин А.С. *,, Сухов С.В. *,*****

**Ульяновский филиал Учреждения Российской академии наук Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,*
***Научно-исследовательский институт Ульяновского государственного университета.*
****CREOL, The College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Orlando, Florida*
shalin_a@rambler.ru

Ключевые слова: оптические манипуляторы, наноантенна, плазмоника

В настоящее время большое внимание уделяется разработке различных способов манипулирования объектами нанометровых и субнанометровых размеров. Это обусловлено возросшей потребностью в создании наносистем, обладающих специфическими физико-химическими свойствами, а также использованием их в различных областях науки и техники. Одним из перспективных способов манипулирования нанообъектами является оптический метод, основанный на использовании сил, действующих на нанообъекты при облучении последних электромагнитным полем.

В данном докладе обсуждается модель оптического наноакселератора, который, благодаря использованию плазмонной фокусировки света в области с линейными размерами, много меньшими длины волны, позволяет разгонять нанообъекты до весьма высоких скоростей (порядка нескольких метров в секунду) в слабых электромагнитных полях.

Системы с плазмонной фокусировкой излучения, работающие по принципу: преобразование света в плазмон, его фокусировка и последующее преобразование в световую волну, известны достаточно давно и получили название «наноантенны» и «концентраторы излучения». Наиболее подходящими для рассматриваемой задачи являются предложенные в работе [1] концентраторы излучения закрытого типа, представляющие собой V – образные канавки на поверхности плазмонно-резонансных металлов. В подобных структурах градиентная сила отталкивания будет перемещать наночастицу за пределы максимума поля вверх, вдоль оси *z* (см. рис. 1), в плоскости же *XOY* она будет находиться в равновесии. Очевидно, что, если градиентная сила является силой притяжения и направлена к максимуму поля, частица займет положение равновесия по всем координатным осям. Таким образом, необходимым условием создания наноускорителя является наличие отталкивающей силы, что может быть реализовано при отрицательной реальной части поляризуемости наночастицы [2].

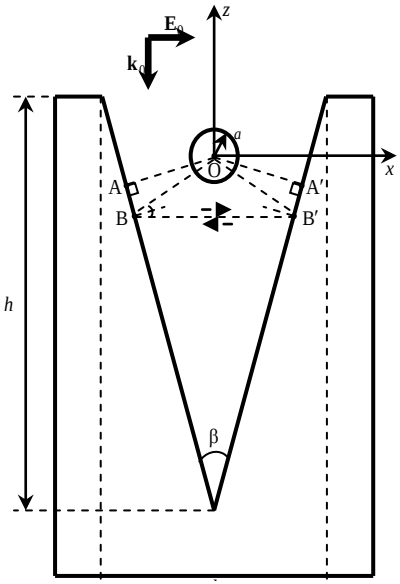


Рис. 1. Геометрия системы. *OAO, OA'O, OBB'O, OBB'O* – возможные циклические траектории распространения волнового фронта рассеянной наночастицей волны; *a* – радиус наночастицы. Внешняя волна с волновым вектором $\vec{k}_0$

Исследование системы, представленной на рис. 1 позволило сделать следующие выводы:

Возмущение, вносимое частицей, весьма существенно и при определенных условиях может в несколько раз увеличить приобретенную ей энергию. Следует, однако, отметить, что рассматриваемая система может действовать и как оптическая ловушка, локализуя объект в придонной области канавки. Это связано с деструктивным характером интерференции полей, имеющим место при малых расстояниях от частицы до стенок резонатора, в результате чего интенсивность действующего на нанокластер излучения становится меньше, по сравнению с интенсивностью сфокусиро-ванного поля вне частицы, а градиентная сила действует вниз относительно оси *z*, то есть - в направлении дна.

Скорость и энергия частицы, приобретенные в результате ускорения в плазмонном резонаторе, в несколько раз превышают полученные ранее оптическими методами, при этом интенсивность внешнего поля весьма мала (1 мВт/мкм^2).

Литература

1. Sondergaard T., Bozhevolnyi S. I., Beermann J. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 1. P. 291.
2. Шалин А. С. // Радиотехника и электроника. 2011. V. 56. №. 8. с. 970–979.

ФИКСАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА

Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., *Запорожец М.А., **Хохлов Э.М., ***Плотниченко В.Г., *Буслаева Е.Ю., *Губин С.П.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, пр-т Вернадского, 86
**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, ГСП-1 Москва В-71*
*** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38*
**** Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, ул. Вавилова, 38*
anastasya-g@list.ru

Ключевые слова: наночастицы, графен, оксид церия, core/shell наночастицы, нанокомпозиты

В настоящее время активно исследуются процессы нанесения на поверхность графена наночастиц (НЧ) каталитически активных металлов и полупроводниковых оксидов в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, топливных элементов и др. областях.

Кроме того, в целях увеличения плотности энергии электрохимических конденсаторов, многие исследователи обратили внимание на развитие электродных материалов состоящих из углеродных наноструктур и оксидов металлов, таких как оксид цинка (ZnO), оксид олова (SnO_2), оксид церия (CeO_2), и многие другие.

Углеродные материалы обычно проявляют отличную воспроизводимость, обратимость и стабильности, но значения емкости ограничиваются микроструктурой материалов. Поэтому, если интегрировать два вида материалов в электроды суперконденсаторов, может быть достигнута высокая производительность и высокая емкостная стабильность.

Вследствие этого стало интересно провести исследования в области получения нанокомпозитов, где на поверхности графена будут зафиксированы НЧ CeO_2.

Синтез проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО) в изопропаноле по методу Хамерса [1]. Затем, на поверхность полученного ГО осаждали НЧ CeO_2 используя метод синтеза, основанный на осаждении CeO_2 из водных растворов $Ce(NO_3)_3$ и раствора аммиака. Затем систему ГО/CeO_2 восстанавливали до Г/CeO_2 в сверхкритическом флюиде (СКФ), при этом в работе [2] было доказано, что CeO_2 не восстанавливается в СКФ, происходит только укрупнение частиц за счет высокотемпературной обработки. В качестве СКФ использовали изопропанол

Для характеризации НЧ использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и спектры поглощения.

Из анализа микрофотографий ПЭМ следует, что НЧ CeO_2 в исследуемой дисперсии (Г/CeO_2) образуют ассоциаты близкую к сферической форму, а также обладают довольно широким распределением по размерам (средний размер НЧ диоксида церия на поверхности графена составил 220 нм). Из микрофотографий ПЭМ высокого разрешения следует, что данные ассоциаты состоят из довольно мелких частичек диоксида церия, средний размер которых составляет ~ 12 нм.

Исследование фазового состава нанокомпозита с помощью РФА показал наличие двух фаз: оксида церия с кубической структурой кристаллической решетки (JCPDS 75-0076) и графена. Средний размер НЧ CeO_2, оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил ≈ 11 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Согласно данным УФ - видимой спектроскопии, в спектрах поглощения дисперсии, присутствует только полоса поглощения, характерная для CeO_2 (280–360 нм).

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН (зав. лаб., профессор, д.х.н. Губин С.П.), при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 12-03-00533-а «Модификация графена наночастицами») и программы Фундаментальных исследований ОХНМ РАН ОХ 2.7 «Композиционные материалы на основе графена».

Литература

1. L. Tian, X. Wang, L. Cao, M. J. Meziani, C.Y. Kong, F. Lu, Y. Sun// Journal of nanomaterials - Special issue on Graphene, V. 2010, article ID 742167, 5 pages
2. Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., А.В. Егорышева, Губин С.П // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 111 – 114.

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ CeO_2, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЦИТРАТОМ АММОНИЯ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Шекунова Т.О.[1], Иванова О.С.[2], Баранчиков Е.А.[2]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова", 119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31

tasiok@mail.ru, runetta05@mail.ru, a.baranchikov@yandex.ru

Ключевые слова: золи диоксида церия, биологическая активность, бактерии Vibrio fischeri

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях. В последнее десятилетие, диоксид церия привлекает внимание исследователей в качестве антиоксиданта. Для целого ряда приложений, в том числе биомедицинских, удобно использовать не суспензии порошков CeO_2, а агрегативно-устойчивые золи, свойства которых определяются способом получения. Одной из важнейших проблем, возникающих при разработке новых типов наноматериалов, является их потенциальная токсичность, при этом надежные методы прогнозирования токсичности материала в нанодисперсном состоянии практически отсутствуют.

В связи с этим целью нашей работы явилось получение агрегативно-устойчивых золей диоксида церия, стабилизированных цитратом аммония, и изучение их токсичности. Были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать золи диоксида церия, стабилизированные цитратом аммония, с различной концентрацией; 2) исследовать влияние концентрации и мольного соотношения исходных реагентов на конечный размер частиц CeO_2; 3) изучить полученные золи различными физико-химическими методами; 4) оценить токсичность золей диоксида церия с различной концентрацией, с использованием стандартной бактериальной тест-системы Lumitester (*Vibrio fischeri*).

В качестве стабилизатора была выбрана лимонная кислота, так как она удовлетворяет биологическим требованиям, кроме того способна специфически адсорбироваться на поверхности наночастиц диоксида церия и тем самым мешать их слипанию в процессе синтеза, что приводит к получению золей с малым размером частиц и высокой монодисперсностью. В качестве второго реагента была выбрана соль нитрата церия (III) ввиду хорошей рас-

творимости и доступности. Подщелачивание смешанного раствора аммиаком производили для разрушения промежуточного комплексного соединения.

Золи CeO_2 были синтезированы осаждением водным раствором аммиака (3М) из растворов нитрата церия (III) и лимонной кислоты при различном мольном соотношении (1:1, 1:2, 1:4, 2:1), и различной концентрации (0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2М) последних.

Синтезированные золи диоксида церия были проанализированы методами УФ-видимой спектроскопии, РФА, ПЭМ и динамического светорассеяния (ДСР). Согласно полученным результатам, размеры частиц в золях составили от 2 до 4 нм. По данным рентгенофазового анализа все золи, полученные осаждением водным раствором аммиака из растворов нитрата церия (III) и лимонной кислоты, состоят из однофазного диоксида церия со структурой флюорита. Согласно данным ПЭМ, полученные образцы диоксида церия полностью закристаллизованы и состоят из частиц, имеющих изотропную форму. По результатам ДСР, увеличение концентрации нитрата церия (III) и лимонной кислоты (при неизменном мольном соотношении) приводит к уменьшению размеров частиц от 7 до 3 нм. Показано, что с увеличением мольного избытка лимонной кислоты (при постоянной концентрации $Ce(NO_3)_3$) размер частиц также уменьшается от 4.5 до 3 нм. Выявлено, что золь, получаемый по предложенной методике с мольным соотношением 1:2 характеризуется наименьшим размером частиц.

Для золей CeO_2, полученных из растворов нитрата церия (III) и лимонной кислоты были проведены исследования их токсичности, концентрация анализируемых золей диоксида церия составила 0.00313, 0.00625, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1М. Было показано, что интенсивность люминесценции биосенсора в растворе NaCl (2%) через 20 мин. после начала измерений составляет не более 60-70% от начального значения, что обусловлено естественным ингибированием ферментативной активности бактерий. Также нами была изучена токсичность стабилизатора (цитрат аммония). Было показано, что цитрат-ионы в растворе являются токсичными (EC50 ~ 0.2М) по отношению к бактериям *Vibrio fischeri*. Согласно полученным нами результатам, при контакте бактерий с золями диоксида церия различной концентрации не происходит дополнительного снижения их ферментативной активности. Таким образом, золи диоксида церия не являются токсичными по отношению к бактериям *Vibrio fischeri*, а в ряде случаев способствуют увеличению их жизнеспособности.

МОНОДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ П(СТ-ВФА): СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В БИОТЕХНОЛОГИИ

Широкова И.Ю., Панкова Г.А.*, Меньшикова А.Ю.*, Шевченко Н.Н.*, Кучук В.И.****

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31*

***Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия", 197022, Санкт-Петербург ул. проф. Попова, 14*

info@pharminnotech.com, irina.shirokova@pharminnotech.com

Ключевые слова: полимерные катионные частицы, применение в качестве биомаркеров

В настоящее время разработка методов синтеза монодисперсных полимерных частиц с заданными свойствами актуальна для получения носителей биолигандов, а также при изучении процессов самосборки таких частиц в трехмерно-упорядоченные структуры.

В настоящее время в литературе наиболее изученными являются частицы с отрицательным зарядом поверхности, тогда как синтез катионных частиц представляет одно из перспективных направлений современной химии высокомолекулярных соединений. В нашей работе с целью введения алифатических аминогрупп в поверхностный слой полимерных частиц исследован метод безэмульсионной эмульсионной сополимеризации стирола (**Ст**) с N-винилформамидом (**ВФА**), в том числе в присутствии сшивающего агента – диметакрилата этиленгликоля (**ДМЭГ**) и буферной соли – дигидрофосфата калия. Варьирование соотношения сомономеров, концентрации радикального азоинициатора с имидозолиновыми группами – 2-азобис[2-(имидазолинил-2)пропана] (**АИП**), а также температуры реакционной смеси позволило получить серию монодисперсных частиц диаметром 200–1000 нм при его среднеквадратичном отклонении менее 5%. Уменьшение температуры реакционной системы на 20 ^{o}C закономерно привело к увеличению диаметра частиц на 40 нм. Поскольку снижение температуры реакции приводит к замедлению скорости сополимеризации (возрастает время образования первичных полимерно-мономерных частиц). Введение буферной соли с одной стороны снижает pH реакционной системы с нейтральной до слабокислой среды (4), а с другой, увеличивает ионную силу дисперсионной среды, что приводит к уменьшению эффективной электростатической стабилизации концевых групп от инициатора АИП, в результате возрастает время формирования первичных полимерно-мономерных частиц и диаметр образующихся частиц. Однако введение бу-

ферной соли приводит к увеличению распределения частиц по размерам (**РЧР**). Показано, что уменьшение концентрации АИП на 1 мас.% в случае когда концентрация функционального сомономера ВФА составляет 3 мас.% привело к возрастанию диаметра частиц на 100 нм, тогда как при содержании функционального сомономера равной 2 мас.% аналогичное изменение концентрации АИП привело к увеличению диаметра частиц на 200 нм.

Условия полимеризации и последующий гидролиз поверхности П(Ст-ВФА) частиц существенно влияют на знак и величину их ζ-потенциала и его зависимость от состава дисперсионной среды. Протонирование имидозолиновых, а также алифатических аминогрупп, образующихся при гидролизе звеньев ВФА, обуславливает положительный заряд поверхности. Отрицательный заряд обеспечивают карбоксильные группы, формирующиеся при гидролизе концевых звеньев инициатора в процессе сополимеризации при высокой температуре, а также при последующей обработке частиц в кислой среде. В результате, полученные частицы агрегативно устойчивы в широком диапазоне pH, а их функциональные группы позволяют ковалентно связывать биолиганды и люминофоры.

Исследована хемосорбция флуоресцеин изотиоционата на поверхности синтезированных катионных частиц П(Ст-ВФА). Поверхностные алифатические аминогруппы частиц использовали для связывания люминофора, поскольку это обеспечивает в дальнейшем визуализацию при иммунном анализе. Хемосорбцию флуоресцеин изотиоцината проводили в водно-спиртовой среде при постоянном перемешивании в течение трех часов. Не прореагировавший краситель удаляли центрифугированием суспензии. Количественно избыток люминофора определяли методом спектрофотомерии. Показано, что количество адсорбированного люминофора пропорционально концентрации поверхностных аминогрупп.

Прослежено влияние модификации частиц люминофором на последующее связывание модельного биолиганда (бычий сывороточный альбумин). Количество адсорбированного белка определяли по методу Лоури. Установлено, что присутствие ковалентно связанного люминофора уменьшат адсорбцию белка на 15 %.

В результате проделанной работы показано, что модифицированные П(Ст-ВФА) частицы содержат поверхностные функциональные группы различной природы (карбоксильные, амино-группы) и устойчивость в широком диапазоне pH. Такие частицы могут быть успешно применены в качестве флуоресцентных носителей распознающих биолигандов при проведении иммунного анализа методом поточной флуориметрии.

РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ЛИГАТУР СИСТЕМЫ Al-Ti-C

Шишкина Ю.А., Баглюк Г.А., Мамонова А.А., Тихонова И.Б.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
ул. Кржижановского, 3 Киев, 03680, Украина
juliunona@gmail.com, gbag@rambler.ru, tihonova26@ukr.net

Ключевые слова: карбид титана, реакционный синтез, структурообразование

В последние годы значительный интерес представляет способ получения алюмоматричных композитов, при котором реализуется эффект in situ формирования частиц карбида титана [1,2]. Разрабатываемая методика включает в себя получение лигатур на основе системы Al-Ti-C, где образование дисперсных упрочняющих частиц осуществляется путем реакционного синтеза брикетов, полученных из смеси элементарных порошков Al, Ti и C. Целью настоящей работы являлось изучение влияния процентного содержания компонентов смеси на структуру, фазовый и химический состав образцов после синтеза.

Исходные порошки смешивали в таких пропорциях, чтобы обеспечить после реакционного синтеза образование упрочняющей фазы TiC в количестве 55 %, 60 % и 65 % (табл. 1).

Таблица 1. Процентное содержание компонентов исходной смеси

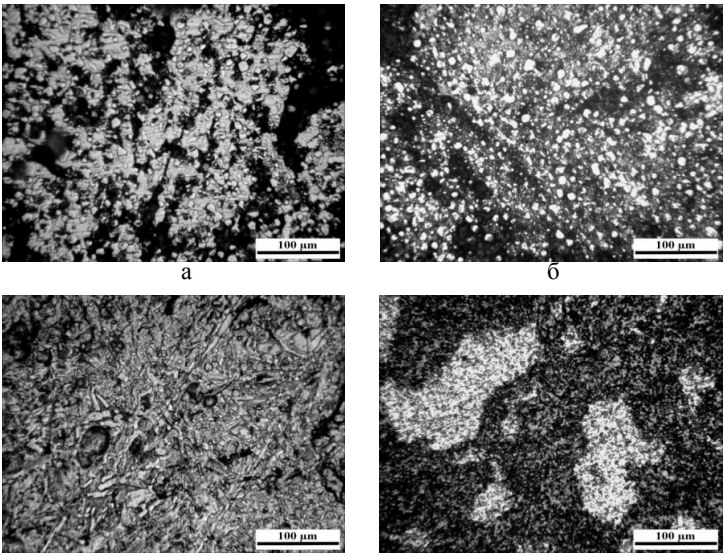
Образец № п.п	Al, масс. %	Ti, масс. %	C, масс. %
1	35	10	55
2	35	13	52
3	40	6	54
4	45	11	44

Термообработку брикетов проводили в герметичной камере, заполненной технически чистым аргоном, в установке косвенного индукционного нагрева при температуре 950 ^{0}C на протяжении 60 мин.

Образцы охлаждали вместе с контейнером на воздухе.

Микроструктура синтезированных лигатур представлена на рисунке 1. Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах после реакционного синтеза линий TiC и тройных карбидов Ti_2AlC, Ti_3AlC. Алюминиды титана формируются в зависимости от процентного содержания компонентов, входящих в состав образцов: 40Al-6C-54Ti, 35Al-13C-52Ti – наиболее вероятны Al_2Ti, AlTi, Al_5Ti_2 а также тройной карбид Ti_3AlC; 35Al-9,75C-55,25Ti, 45Al-11C-44Ti – предпочтительны AlTi, $AlTi_2$, $AlTi_3$ и Al_5Ti_2. В образце состава

45Al-11C-44Ti соединение Ti_3AlC обнаружено только в виде следов. Образец состава 35Al-9,75C-55,25Ti единственный, в котором зафиксированы линии карбида Ti_2AlC и карбида алюминия Al_4C_3.



а б в г

Рис. 1. Микроструктура лигатур системы Al-Ti-C после реакционного синтеза; содержание компонентов исходной смеси (масс. %): а - 35Al-10C-55Ti; б - 35Al-13C-52Ti; в - 40Al-6C-54Ti; г - 45Al-11C-44Ti

Литература

1. Selcuk C. Al–TiC composite made by the addition of master alloys pellets synthesised from reacted elemental powders / C. Selcuk, A.R. Kennedy // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60. – P. 3364-3366.
2. Баглюк Г. А. Новые композиционные дисперсно-упрочненные материалы на основе сплавов алюминия / Г. А. Баглюк, Ю. А. Шишкина // Технологические системы. – 2011. - № 4. – С.36-43.

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Школин А.В., Стриженов Е.М., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071 Москва, Ленинский проспект, 31,
shkolin@bk.ru

Ключевые слова: нанопористые углеродные материалы, адсорбция, аккумулирование, высокоэнергетические адсорбционные системы, метан, высокие давления

Метан – широко распространенный газ используемый в качестве топлива для получения тепловой энергии. Большие запасы метана в мире, определяют его повсеместное использование и относительно невысокую стоимость. Основной проблемой, сдерживающей широкое применение метана в качестве источника энергии в мобильных системах, таких как автомобиль, это отсутствие технически эффективной системы хранения. Наиболее распространенный метод хранения метана в сжатом состоянии при давлениях до 20 МПа неприменим для автомобилей в условиях крупных городов из-за высоких требований к безопасности их эксплуатации, в том числе и заправки. В связи с этим возникла задача хранения газа на борту автомобиля при более низких давлениях. Министерство Энергетики США сформулировано приемлемое для автотранспорта требование к удельному количеству запасаемого метана для топливной системы автомобиля - не менее 150 $м^3$(нтд) метана на кубический метр объема системы хранения при 3.5 МПа и 298 К. В связи с этим возник широкий интерес к адсорбционному аккумулированию метана в нанопористых материалах, поры которых не превышают 3 нм.

Наиболее перспективными для задач аккумулирования метана, с позиции емкости хранения и энергетики процесса, являются нанопористые углеродные материалы (НУМ), т.к. они имеют относительно высокую адсорбционную емкость по метану, термостабильны и гидрофобны. В связи с этим для установления наиболее подходящего НУМ в качестве аккумулятора метана для мобильных источников энергии исследованы ряд НУМ: АУ-1, АУ-2, АУ-5, АУ-7 и АУ-13, в наибольшей степени отвечающие задаче аккумулирования метана для мобильных источников энергии.

Структурно-энергетические параметры исследованных НУМ, определенные по теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина и их адсорбционные свойства к аккумулированию метана, определенные из экспериментальных изотерм адсорбции, представлены в табл.1.

Таблица 1. Сравнительные характеристики исследованных НУМ

Параметр	АУ-1	АУ-2	АУ-5	АУ-7	АУ-13
W_0, см^3/г	0.62	0.58	0.53	0.40	0.51
x_0, нм	0.61	0.63	0.57	0.50	0.41
E_0, кДж/моль	19.7	19.1	21.2	23.9	29.3
ρ_{bulk}, кг/м^3	380	465	500	530	1000
V_a, м^3(нтд)/м^3	83	89	92	87	157
η	3,2	3,6	3,8	2.7	5.1

Здесь W_0, см^3/г – удельный объем нанопор; E_0, кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции бензола; x_0, нм – средняя эффективная полуширина нанопор; ρ_{bulk}, кг/м^3 – насыпная плотность нанопористого материала; V_a, м^3(нтд)/м^3 – объем запасенного метана при 298 К и 3 МПа, η – относительная эффективность аккумулирования метана по сравнению со сжатым в баллоне газом до давления 3 МПа при температуре 298 К.

Как следует из табл. 1. почти все исследованные НУМ обладают развитой пористостью и большим объемом нанопор (0.5…0.6 см^3/г), при относительно не высокой энергии адсорбции метана, что обеспечивает хорошие кинетические характеристики для проведения циклов «адсорбция – десорбция».

Исследования аккумулирования метана проводились при 298 К при давлениях до 6 МПа. Анализ изотерм адсорбции исследованных НУМ показал, что требованиям, сформулированным к современным аккумуляторам метана, соответствует лишь образец АУ-13, и то при условии его формования специально под объем хранения, чтобы достичь приведенной в табл.1. насыпной плотности. Лучшие из остальных образцов показали существенно более низкие результаты: АУ-2 и АУ-5 аккумулируют в среднем 90 м^3(нтд)/м^3. При увеличении давления до 6 МПа на этих адсорбентах можно запасти в среднем 135 м^3(нтд)/м^3.

Анализ относительной эффективности аккумулирования метана показал, что на образце АУ-13 при давлении 3 МПа и температуре 298К можно запасти метана более чем в 5 раз по сравнению с таким же объемом без адсорбента при тех же условиях. Для адсорбентов АУ-2 и АУ-5 это соотношение не превышает 3.7 раза.

Таким образом, для аккумулирования метана наилучшие результаты получены для НУМ АУ-13. Использование НУМ АУ-2 и АУ-5 возможно лишь при повышенных давлениях. Требуемого объема аккумулированного метана на данных НУМ можно достичь при повышении давления до 9 МПа.

Работа выполнена при поддержке «Минобрнауки России»: грант №16.120.11.3616-МК.

НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА УЛЬТРАНАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ ОСНОВАННЫЙ НА ЯВЛЕНИИ ВОЛНОВОЙ СОРБОСТРИКЦИИ

Школин А.В., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071 Москва, Ленинский проспект, 31
shkolin@bk.ru

Ключевые слова: нанопористые углеродные материалы, адсорбция, волновая сорбострикция, адсорбционно-стимулированная деформация

Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью твердого тела, в общем случае, приводит к изменению состояния самого твердого тела, проявляющегося в выделении теплоты адсорбции, адсорбционной деформации, изменении упругопластических свойств. Неинертность нанопористого тела при адсорбции в значительной степени определяется его пористостью, природой химических связей атомов, составляющих твердое тело, химическим состоянием поверхности, силами взаимодействия между поверхностью пористого тела и молекулами адсорбируемого вещества.

Нанопористая часть адсорбентов и катализаторов с средним эффективным размером < 3 нм, или ультрананопоры, наиболее адсорбционно активна, и представляет наибольший интерес для большинства технологических процессов. Вещество в ультрананопорах, находясь в потенциальном поле противоположных стенок пор твердого тела, обладает особыми свойствами, что во многом предопределяет адсорбционную деформацию нанопористого материала.

При адсорбции в ультрананопористых материалах, их равновесная адсорбционная деформация может быть и отрицательной и положительной. При этом в зависимости от физико-химических свойств молекул адсорбата, деформационные зависимости могут сильно различаться при одних и тех же значениях *p, T*. В динамических условиях адсорбция из потока смеси веществ в газе-носителе, зависит также и от коэффициентов диффузии адсорбированных молекул в ультрананопористой структуре адсорбента или катализатора. Поэтому при прохождении порции какого-либо вещества – метки или смеси веществ в потоке газа носителя через ультрананопористый адсорбент возможно возникновение волн адсорбционной деформации, то есть может возникать явление волновой сорбострикции.

В свою очередь волны деформации могут иметь различный вид в зависимости от строения молекул, проходящих через пористую структуру, и соотношения между эффективной полушириной пор адсорбента или катализатора и размером молекул адсорбата. Поэтому при пропускании через нанопористое тело порций различных адсорбтивов в газе носителе можно выявить параметры распределения ультрананопор по размерам, моды нанопор в структуре

материала (при би-, тримодальном распределении) и в перспективе оценить их удельный объем.

В работе исследованы волны деформации нанопористого углеродного адсорбента АР-В, рис.1., при прохождении через него порций *н*-пентана (*а*) и *н*-гептана (*б*) в потоке газа-носителя Не.

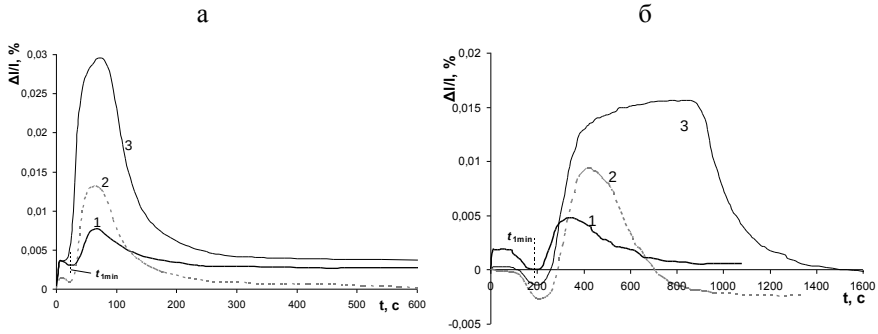


Рис. 1. Волновая сорбострикция нанопористого углеродного адсорбента АР-В при адсорбции: **а** - *н*-пентана, **б** - *н*-гептана; при температуре 473 К, расходе газа носителя Не - 2.3 мл/с для количеств вводимого жидкого вещества, мл: 1 – 0.125; 2 – 0.25, 3 – 0.5. $\boldsymbol{t_{1min}}$ – соответствует усредненному минимуму сорбострикции

Характерно что в обеих случаях адсорбент в течении первых 5 с относительно резко расширяется, после чего некоторое время его деформация остается без изменений. Затем адсорбент сжимается, проходит через min деформации и повторно расширяется на существенно большую величину. Такое поведение деформации АР-В связано с особенностями его пористой структуры. Диффузия большого объема молекул через транспортные поры приводит к резкому первоначальному расширению. После этого молекулы, попадая в самые узкие ультрананопоры, вызывают сжатие адсорбента из-за взаимодействия с их противоположными стенками. Это особенно хорошо заметно для адсорбции н-гептана. Характерно, что время задержки $\boldsymbol{t_{1min}}$, соответствующее минимуму деформации, тем больше, чем меньше коэффициент диффузии молекул, и практически не зависит от объема введенного вещества.

Деформационные эффекты при дальнейшем заполнении порового пространства адсорбента определяются в основном адсорбцией в микропорах. Увеличение заполнения микропор адсорбента приводит к нарастанию сил отталкивания «адсорбат – адсорбат» и «адсорбент – адсорбат». На кривой деформации адсорбента этому соответствует основная восходящая ветвь при больших временах процесса.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о возможности анализа пористой структуры на основе явления волновой сорбострикции.

Работа выполнена при поддержке «Минобрнауки России»: грант №16.120.11.3616-МК.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БЕМИТА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Школьников Е.И., Шайтура Н.С., Власкин М.С.

Объединенный институт высоких температур РАН,
Москва, Ижорская ул. 13, стр.2
2shkolnikov@ihed.ras.ru, tesh-s@yandex.ru, vlaskin@inbox.ru

Ключевые слова: бемит, гидротермальное окисление, алюмоэнергетика

Бемит – является широко востребованным материалом для различных отраслей промышленности. Он имеет самостоятельную область применения – в качестве катализатора, адсорбента. А также с успехом может быть трансформирован в одну из многочисленных модификаций оксида алюминия, область применений которых еще больше. На данный момент основным методом получения оксидов алюминия является процесс Байера. Однако получаемый этим методом оксид содержит многочисленные органические и неорганические примеси, а размер частиц оксида составляет 30-50 мкм. От данных недостатков свободны продукты гидротермального окисления алюминия водой. Следует учитывать, что данный метод позволяет производить наряду с наноразмерным бемитом высокой частоты, еще и водород и тепло, которые, в свою очередь могут быть использованы для получения электрической энергии.

В ОИВТ РАН была создана установка, функционирующая при температурах 230-370^{o}C, давлении 3-22МПа и позволяющая производить более, чем 10 нм^{3}/ч водорода и 5-7кВтч тепла. Изучению структуры твердого продукта – бемита посвящена данная работа.

Как показывает комплексный анализ продуктов гидротермального окисления алюминия такие характеристики бемита как однородность распределения частиц по размерам, средний размер частиц, удельная поверхность образца и распределение пор по размерам сильно зависят от температуры протекания реакции. Для исходного реагента – порошка АСД-6 со средним размером частиц около 4 мкм, с увеличением температуры синтеза с 237^{o}C до 359^{o}C увеличивается средний размер частиц от 20 до 55 нм, при этом удельная поверхность продуктов окисления уменьшается с 110 до 38м^{2}/г. Величина отклонений размеров кристаллов от среднего значения также является функцией температуры и увеличивается с ее ростом. Отдельные кристаллы бемита агломерируют между собой. Размер агломератов составляет около 10 мкм. С увеличением температуры агломерация увеличивается.

На рис. 1 показаны кривые распределения пор по размерам, полученные методом лимитированного испарения. Из рисунка видно, что повышение температуры приводит к смыканию микропор с радиусом ~ 1нм. При не высоких температурах 230-280 ^{o}C (образцы 1,2) основной вклад в удельную поверхность дают поры ~ 1 нм, мезо- и макропоры при таких температурах при-

сутствуют лишь в незначительном объеме. Увеличение температуры до 290-320°С (3,4) приводит как к уменьшению объема микропор (~ 1 нм), так и к появлению мезопор с радиусом ~ 1,5 – 10 нм. А дальнейшее увеличение температуры до 359°С (5) приводит к практически полному исчезновению микропор существенному снижению объема мезопор с радиусом менее 10 нм и увеличению объема пор с радиусом более 10 нм. Все указанные эффекты являются следствием более полного протекания процесса кристаллизации. Как указывалась выше, электронной микроскопия показывает, что увеличение температуры приводит к образованию более крупных кристаллов. А из данных порометрии видно, что эти кристаллы имеют более плотную структуру (сомкнувшиеся микропоры).

Изучение химического состава образующегося бемита показало, что общее количество примесей (99,9%) слабо уменьшается по сравнению с исходным алюминием (99,88%).

Подводя итог, заметим, что выбор режима функционирования установки для одновременного получения водорода, тепла и высококачественного бемита должен определяться конкретными требованиями потребителя. Для увеличения скорости образования водорода процесс необходимо увеличение температуры процесса, в то время как для получения бемита с развитой удельной поверхностью – наоборот, уменьшение.

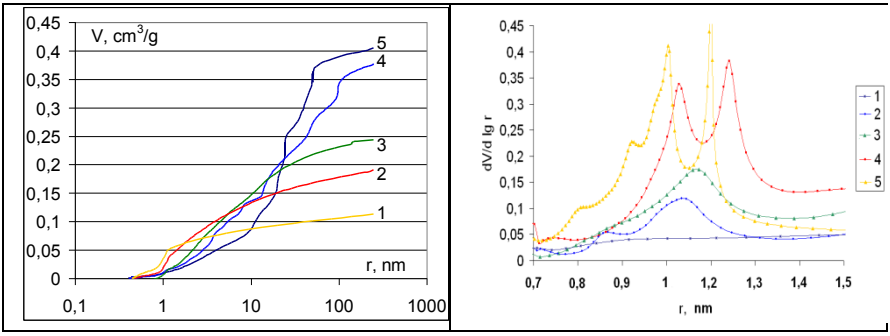


Рис. 1. Кумулятивное распределение пор по радиусам для продуктов окисления, синтезированных при различных температурах: 1 – 237 °С, 2 – 280 °С, 3 – 303 °С, 4 –319 °С, 5 – 359 °С

НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И МОНОИНЕРЦИОННЫХ ТЕРМОАНЕМОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Шмакова С.С., Иевлева Е.В.

«Воронежский государственный технический университет»
394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 14
ckpn@mail.ru

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, термоанемометрические преобразователи

Наноразмерные нитевидные кристаллы (ННК) кремния и других материалов представляют большой интерес с точки зрения их использования в качестве элементной базы наноэлектронных устройств различного функционального назначения, в том числе в качестве чувствительных элементов термоанемометрических преобразователей.

Применение в термоанемометрических преобразователях полупроводниковых терморезисторов на основе ННК кремния дает целый ряд преимуществ. Во – первых, более высокое удельное сопротивление ННК позволяет получать терморезисторы длиной всего 2 – 3 мм с сопротивлением в нормальных условиях до 1 – 100 кОм при диаметре кристалла менее $3*10^{-4}$ см. Во – вторых, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) НК кремния может быть обеспечен на уровне (5 – 6) % $*К^{-1}$, что также позволяет повысить точность измерений за счет повышения чувствительности термоанемометра. В – третьих, масса НК с контактами составляет несколько микрограмм, что обеспечивает малую тепловую инерционность чувствительность элемента. В – четвертых, малая масса НК приводит к тому, что для его разогрева достаточна мощность в несколько милливатт.

Однако при создании электронных устройств на базе ННК с размерами менее 100 нм возникает целый ряд технологических проблем. Одной из таких проблем являются ограничения в возможностях современной оптической литографии, используемой при формировании матриц частиц катализаторов, задающих поперечные размеры нанокристаллов.

В настоящей работе данная проблема решена применением технологического приема утонения ННК химическим травлением кремния после создания электрических контактов к нитевидному микрокристаллу.

ННК кремния синтезировали методом газофазного химического осаждения в открытой хлоридно – водородной системе с участием дисперсных частиц золота в качестве катализатора процесса роста.

Электрические контакты Au – Si формировали термокомпрессионной сваркой на установке FINEPLACER «Lambda». Удельное электрическое сопротивление ННК определяли измерителем TRM – 0,1/100i. Утонение кристаллов проводили химическим изотропным травлением в растворе, содер-

жащем плавиковую, азотную и уксусную кислоты. Диаметр ННК после процедуры утонения составил 80 – 500 нм.

Для изготовленных чувствительных элементов исследована температурная зависимость удельного электрического сопротивления чувствительных элементов термоанемометров ρ и построены градуировочные характеристики «выходной сигнал по току – скорость потока воздуха».

В результате проведенных исследований установлено, что величина тока разогрева терморезистора на основе ННК может быть снижена на 2 – 3 порядка по сравнению с токами разогрева проволочных металлических терморезисторов и составлять сотни мкА. Установлено также, что в интервале температур от 180 К до 400 К зависимость ρ(Т) характеризуется высокой линейностью.

Показано, что применение ННК кремния в термоанемометрических преобразователях позволяет увеличить чувствительность термоанемометрических преобразователей по скорости потока газа до уровня ~ 0,5 мм*с$^{-1}$.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «НЭНТП» в рамках госконтракта № 16.552.11.7048.

ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Шмыткова Е.А.[1], Левин А.Д.[2], Ризаханов Р.Н.[1], Казаков В.А.[1], Соколов И.В.[1], Сигалаев С.К.[1]

[1]ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» (125438, г.Москва, ул.Онежская, 8),
[2]ФГУП «ВНИИОФИ» (119361, г.Москва, ул.Озерная, 46)
oblova.kerc@rambler.ru

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, метод многоуглового деполяризованного динамического рассеяния света, КР-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия

В настоящее время некоторые несферические наночастицы, прежде всего углеродные нанотрубки (УНТ), широко используются в качестве упрочняющих добавок в керамические и композиционные материалы. Добавление в керамику небольшого количества (менее 0,5%) углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к существенному увеличению прочности и снижению хрупкости материала. Основные параметры, характеризующие углеродные нанотрубки - элементный состав, дефектность и геометрические параметры. От этих параметров зависят как различные свойства отдельно взятых нанотрубок, так и механические свойства материалов, армированных УНТ. Поэтому актуальной задачей является создание надежных и относительно простых методов определения элементного состава, дефектности и геометрических параметров УНТ.

В докладе рассматривается применение методов КР-спектроскопии (рамановской спектроскопии в англоязычной литературе), многоуглового деполяризованного динамического рассеяния света (МДДРС), атомно-абсорбционной спектрометрии и УФ спектрофотометрии для определения дефектности и геометрических параметров многослойных УНТ (МУНТ), а также элементного состава примесей и концентрации нанотрубок в водных суспензиях. Контролировалось содержание элементов, использующихся при синтезе УНТ в качестве катализаторов (Ni, Fe, Co, Mo) , а также материалов, используемых в конструктивных элементах реактора (Si).

Для определения следовых концентраций примесных элементов использовался атомно-абсорбционной спектрометр «КВАНТ-Z.ЭТА» с быстро нагреваемой графитовой печью [1]. Было проведено сравнительное исследование элементного состава МУНТ, функциализированных смесью концентрированных азотной и серной кислот (разработчик технологии – РХТУ) и ПАВами. Элементный состав МУНТ исследовался также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на установке Quantera SXM (PHI, США). Установлено удовлетворительное согласие между данными об элементном составе, полученными двумя методами.

Для определения спектров поглощения водных суспензий МУНТ использовался спектрофотометр-флуориметр СФФ-2 «Флуоран», при этом выявлена полоса поглощения с максимумом при 252 нм, которая может быть использована для относительных измерений концентрации многослойных УНТ в водных суспензиях.

Спектры комбинационного рассеяния света [2] регистрировались на установке T-64000 (Horiba Jobin Yvon, США-Франция). Большая чувствительность КР-спектров многослойных УНТ к размеру их диаметра и дефектности позволяет контролировать оба параметра этим оптическим методом. Спектры КР изучались в УФ и видимом спектральном диапазоне возбуждающего излучения в диапазоне от 50 до 4500 $см^{-1}$.

Метод МДДРС предназначен для определения геометрических параметров несферических частиц, имеющих форму близкую к цилиндрической, и был применен для определения диаметра и длины однослойных УНТ [3]. В экспериментах использовался анализатор размеров наночастиц АРН-2 (разработчик – ФГУП «ВНИИОФИ»), в котором реализован этот метод. Анализатор обеспечивает регистрацию динамического рассеяния при двух взаимно перпендикулярных поляризациях. Измерения проводились при углах рассеяния 90^0, 105^0, 120^0, 135^0 и 150^0 .

Для вычисления геометрических параметров УНТ были использованы приведенные в работе [4] формулы для коэффициентов трансляционной и ротационной диффузии цилиндрических частиц. По найденным таким образом значениям коэффициентов диффузии для исследованных УНТ были вычислены диаметр d = 30,7 нм, длина l = 396,2 нм, и аспектное отношение r = 12,9 нм.

Значения диаметра УНТ, вычисленные в модели цилиндрического стержня, были сопоставлены с результатами, полученными с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM Veeco Dimension V, США). Значения диаметров УНТ могут сопоставляться непосредственно, имея в виду, что метод МДДРС регистрирует средний диаметр УНТ. Значения длины сопоставлялись с результатами, полученными на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG. При этом необходимо учитывать геометрический фактор, обусловленный свернутым состоянием УНТ в водных суспензиях.

Авторы признательны Э.Г. Ракову за предоставление образцов многослойных УНТ.

Литература

1. Ю.М. Садагов и др. Новый зеемановский электротермический атомно-абсорбционный спектрометр: техника и аналитика, 2011, № 9, с. 18 - 21 Ю.А. Пентин Основы молекулярной спектроскопии/ Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. М.: Мир, БИНОМ, 2008. 398 с.
2. A. M. Shetty, G. M. H. Wilkins, J. Nanda and M. J. Solomon // Journal of Physical Chemistry, C, 2009, vol. 113, No. 17, p.p. 7129-7133.
3. M. M. Tirado, C. L. Martínez and J. G. de la Torre // Journal of Chemical Physics, 1984, vol .81, issue 4, p.p. 2047-2052.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР C1S НАНОЛИСТОВ ОКСИДА ГРАФЕНА (НЛОГ) В КОМПОЗИТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИЕ НЛОГ

Шульга Н.Ю.[1], Скрылева Е.А.[1], Баскаков С.А.[2], Шульга Ю.М.[2]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский проспект 4, Shulgany@mail.ru

[2]Институт проблем химической физики РАН, 142432, г. Черноголовка Московской области

Ключевые слова: *оксид графена, полианилин, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*

Среди проводящих полимеров полианилин (ПАНи) выделяется высокой проводимостью, простотой синтеза, малой токсичностью и низкой стоимостью. Однако его использование в качестве электрода суперконденсатора ограничивается деградацией в процессе циклирования. Введение в ПАНи углеродных наноматериалов существенным образом увеличивает устойчивость композита в процессе зарядка-разрядка. Более того, удельная емкость композита также оказывается выше удельных емкостей исходных компонентов. Особенно перспективным кажется использования композита ПАНи с оксидом графена (ОГ). Для этой композиции в литературе приводятся значения удельной емкости 210 - 1130 Ф/г, тогда как для индивидуальных ПАНИ и ОГ этот показатель равен 115 и 183 Ф/г соответственно. Большой разброс в измеренных значениях удельной емкости системы ПАНи-ОГ связан с особенностями приготовления композита и, возможно, со степенью восстановления оксида графена.

В настоящем сообщение мы описываем методику определения концентрации атомов углерода, связанных с атомами кислорода в композите ПАНи-ОГ.

Оксид графита получали модифицированным методом Хаммерса, как описано ранее в [1]. Для приготовления водной суспензии нанолистов оксида графена (НЛОГ) 300 мг оксида графита смешивали с 400 мл дистиллированной воды и полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 1 час. Далее образовавшуюся суспензию для удаления крупных частиц центрифугировали 15 мин при 3000g. Синтез композита ПАНи-НЛОГ. 1,07 г сульфата анилина растворяли в 50 мл дистиллированной воды. В полученный раствор добавляли при перемешивании суспензию НЛОГ. Далее в реакционный сосуд вводили концентрированную серную кислоту до значения pH = 2. Полученную смесь охлаждали на ледяной бане до -2±2°C. После охлаждения медленно по каплям вводили 50 мл водного раствора персульфата аммония в

эквимолярном соотношении с анилином. Далее, образовавшийся осадок центрифугировали и многократно промывали дистиллированной водой.

РФ спектр композита хорошо апроксимируется 3-мя Гуссианами (рис.1). Согласно литературным данным, пик с $E_{св}$ = 284.8 эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287.2 эВ) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными (>C-O-C<) и/или гидроксильными (>C-OH) группами. Наконец, появление пика 3 приписывают карбоксильным (-COOH) группам, т.е. атомам углерода с 2-мя связями с атомами кислорода. Сравнивая интенсивности отдельных пиков, мы можем говорить, что 36 % атомов углерода нанолистов оксида графена в композите связаны с одним атомом кислорода, а 8 % - с двумя атомами углерода.

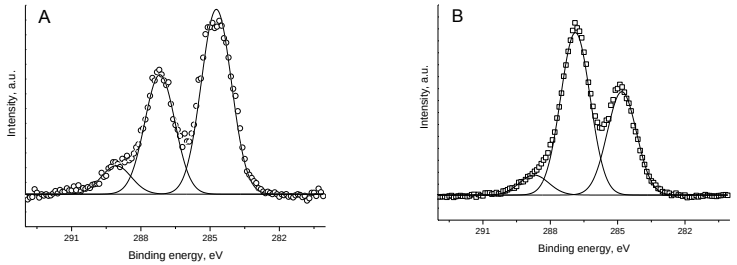


Рис. 1. Сравнение РФ спектра C1s НЛОГ в композите ПАНИ-НЛОГ (А) со спектром исходных нанолистов оксида графена (В).

Для исходных нанолистов ОГ спектр отличается от такового в композите. Разложение на отдельные компоненты показало, что в исходном оксиде графена 57 % атомов углерода нанолистов оксида графена в композите связаны с одним атомом кислорода, а 7 % - с двумя атомами углерода.

Таким образом, в процессе полимеризации происходит восстановление НЛОГ. Даже в присутствие серной кислоты нанолисты оксида графена ведут себя как макромолекулярный окислитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00261-а).

Литература

1. В.Е. Мурадян, М.Г. Езерницкая, В.И. Смирнова, Н.М. Кабаева и др. ЖОХ, 61 (1991) 2626.

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ

Шустов В.С., Алымов М.И., Евстратов Е.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
г. Москва, Ленинский проспект, 49
_Nemo_73@mail.ru, alymov@imet.ac.ru, evev@ultra.imet.ac.ru

Ключевые слова: нанопорошки, кинетика спекания,
механизмы спекания

Одним из важных процессов, проводимых для достижения порошковым материалом заданных свойств, является спекание. В результате нагрева и выдержки порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента происходит увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Но по причине того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в разные моменты времени, следовательно, будет наблюдаться некоторая временная зависимость числа появившихся контактов, где началось спекание. Здесь приведен кинетический подход к анализу механизмов, контролирующих процесс спекания порошков, с учетом размерного фактора. На основании исследований кинетики спекания нанопорошков показано, что процесс спекания нанопорошков многостадийный, определены механизмы спекания нанопорошков.

Для описания кинетики процесса спекания порошковых компактов использовали уравнение [1] $V(t)/V_H = \exp(-K \cdot t^n)$ (1), где $V_н$ - начальный объем пор, V(t) - объем пор в момент времени t. Параметр n характеризует механизм спекания. Предположим, что константа K может быть записана в виде $K=K_0 \cdot \exp(-Q/RT)$(2), где K_0 - константа, обычно не зависящая от температуры, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, Q - энергия активации. После двойного логарифмирования уравнения (1) с учетом (2) и дифференцирования полученного уравнения по времени при постоянной температуре параметр n может быть определен по формуле

$$n=d[\ln \ln(V_H/V(t))]/dt \qquad (3).$$

Энергия активации может быть определена по формуле

$$Q=-R \cdot d[\ln \ln(V_H/V(t))]/d[1/T] \qquad (4).$$

Экспериментальные кинетические кривые спекания зависимости усадки от времени изотермической выдержки для компактов нанопорошков меди (удельная поверхность 5,1 $м^2/г$, рассчитанный средний радиус частиц около 50 нм), никеля (средний радиус частиц около 35 нм) и вольфрама (удельная поверхность 3,3 $м^2/г$, рассчитанный средний радиус частиц около 50 нм приведены в [2]. На кривых спекания наблюдается несколько участков, соответствующих различным стадиям спекания.

При рассмотрении спекания в водороде компактов с относительной плотностью 30% из неокисленных нанопорошков меди с удельной поверхно-

стью 5,1 $м^2/г$ в интервале температур 150-400 °С, можно выделить три стадии процесса спекания, характеризуемых различными значениями n равными 1,2; 0,45 и 0,17 для первой, второй и третьей стадий спекания, соответственно. Продолжительность стадий с ростом температуры сокращается.

Таблица 1. Термоактивационные параметры спекания нанопорошков меди

Стадия	Водород		Вакуум	
	n	Q, кДж/моль	n	Q, кДж/моль
I	1,2 ± 0,2	24±5	2,0±0,5	110 ± 10
II	0,45 ± 0,05	21±6	0,7±0,3	105 ± 30
III	0,17 ± 0,03	20±16	0,4±0,1	96 ± 30

Энергию активации спекания Q компактов из нанопорошка меди в водороде определяли по тангенсу угла наклона кривой зависимости $\ln(\ln[V_H/V(t)])$ от T^{-1} с учетом полученных значений n, указанных выше. Полученные значения энергии активации спекания нанопорошков меди в водороде представлены в табл.1 Анализ полученных результатов показывает, что энергия активации спекания близка к энергии активации вязкого течения меди. Можно сделать вывод о том, что первая стадия спекания нанопорошков определяется механизмом вязкого течения.

Аналогичным образом было исследовано спекание порошков меди в вакууме. Спекание нанопорошков в вакууме характеризуется более высокими значениями энергии активации спекания, чем в восстановительной среде (водороде). По-видимому, сказывается влияние оксидов образующихся на поверхности частиц. На второй стадии спекания нанопорошка меди энергия активации спекания (105 кДж/моль) равна энергии активации диффузии меди в оксид меди (151 кДж/моль). На основании исследований кинетики спекания нанопорошков показано, что процесс спекания нанопорошков многостадийный: на первой стадии - вязкое течение, определяемое процессами коагуляции и коалесценции частиц порошка, на второй стадии спекание определяется процессом поверхностной самодиффузии (в водороде) и диффузией атомов металла-основы через оксидную пленку на поверхности частиц (в вакууме), на третьей стадии спекание контролируется процессами зернограничной самодиффузии (в водороде) и объемной самодиффузии (в вакууме).

Литература

1. Манохин А.И., Шоршоров М.Х. Развитие порошковой металлургии. М., Наука, 1988, 77 с.
2. М.И.Алымов, С.А.Тихомиров, С.И.Аверин, А.А.Коробанов, С.С. Бедов. Кинетика спекания нанопорошков. ФХОМ. 2006. № 5. С.55-61.

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК БЕСКОНТАКТНЫМ СВЧ МЕТОДОМ

Щемеров И.В., Анфимов И.М., Кобелева С.П., Механошин Е.В.

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический институт «МИСиС»
129049, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.
kob@misis.ru

Ключевые слова: нанокомпозитные плёнки, бесконтактные измерения, электросопротивление

Кремний-углеродные плёнки со структурой нанокомпозита (КУП НК) представляют из себя органическую матрицу, в состав которой вводятся металлические кластеры размером от десяти нанометров. КУП НК обладают обладают высокой адгезией к широкому ряду материалов, высокой твердостью (10 – 40 ГПа), низким уровнем остаточных упругих напряжений (0,1 – 0,5 ГПа), низким коэффициентом трения (0,15 – 0,2) и высокой химической стойкостью. Меняя состав нанокластеров, входящих в состав матрицы, их размеры и концентрацию, величину удельного электросопротивления (УЭС) таких плёнок можно управляемо изменять на 18 порядков (10^{14} – 10^{-4} Ом·см). Это позволяет предсказывать широкую востребованность КУП НК в промышленности и микроэлектронике. Однако для этого требуется отработать технологию, которая бы гарантировала воспроизводимость параметров и равномерность распределения электрофизических своейств по поверхности образцов. Для этого требуется создать метод, который бы позволил проводить быстрые и точные измерения электрофизических параметров и определять равномерность их распределения по площади образца. Также исходя из требований минимального нарушения поверхностного слоя образцов в связи с их малой толщиной, метод измерения должен вносить по возможности меньше загрязнений и дефектов в процессе измерения. Данным требованиям удовлетворяет разработанный бесконтактный СВЧ метод измерения величины удельного и поверхностного электросопротивления. Метод заключается в облучении образца СВЧ излучением с частотой 2,5 или 5,0 ГГц и регистрации поглощённой доли излучения.

Для определения применимости метода для измерения равномерности распределения удельного электросопротивления (УЭС) КУП НК по поверхности образца, был проведён анализ различных образцов. Для анализа равномерности распределения величины УЭС были проведены измерения нескольких серий образцов с различными значениями УЭС. Образцы имели форму вытянутых прямоугольников, длинная сторона которых составляла 48 мм, а короткая — 5 мм. В ходе работы были измерены значения величины УЭС каждого образца в трёх точках: у краёв и в центре. Данные измерений набора

образцов со средним значением величины УЭС 15 Ом·см представлены на рисунке 1. Измерения проводились на частоте 2,5 ГГц, так как эта частота позволяла получить большую точность. СКО для данных образцов с УЭС 16 кОм составляет 1,19%.

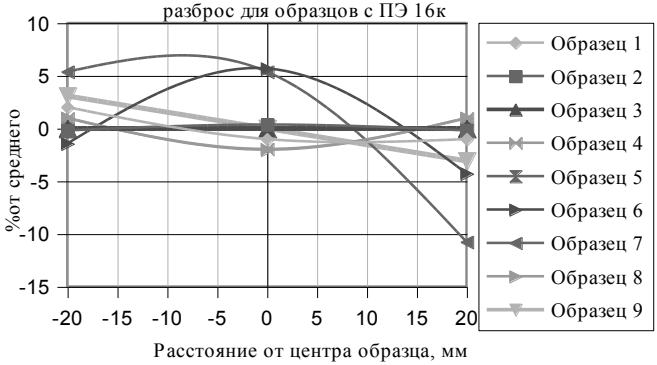


Рис. 1. Данные измерения равномерности распределения для образцов с величиной УЭС 15 Ом·см

Измерения показали, что бесконтактный СВЧ метод можно использовать для измерения величины УЭС. Была доказана возможность его применения для контроля электрофизических параметров КУП НК толщиной 1 мкм в интервале сопротивлений от 0,048 Ом·см до 15 Ом·см, а также возможность его применения при исследовании однородности распределения электрофизических параметров по площади образца.

В целом результаты анализа однородности УЭС слоев нанокомпозита на ситалле однозначно свидетельствуют о высокой воспроизводимости процесса нанесения слоя и возможности гарантированно получать высокую однородность слоев.

Работа проведена в рамках гранта У.М.Н.И.К. по договору № 13138/22-10 на 2012 год.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СОЗДАНИИ АНОДОВ И КАТОДОВ ДЛЯ Ni-MH АККУМУЛЯТОРОВ

Щербакова Л.Г., Солонин Ю.М., Сподарик М.И., Кравчук Д.М.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев-142, Украина, 03680, ул. Кржижановского 3
poshtamary@ukr.net

Ключевые слова: токопроводящая добавка, наносажа, нанотрубки, катод, анод

Ключевым вопросом достижения необходимого уровня свойств Ni-MH аккумуляторов является правильный выбор сплава-сорбента водорода. Однако высокая эффективность работы аккумулятора определяется, в значительной степени, также характеристиками никель-оксидного электрода. Одним из перспективных путей увеличения электрической проводимости и механических свойств электродов, которые улучшают их характеристики, является использование современных токопроводящих углеродных добавок, таких как: наносажи, нанотрубки, а также их композиции.

Целью работы являлось изучение влияния количества и типа токопроводящей углеродной компоненты на электрохимическое поведение и электрохимическую емкость водородсорбирующих катодов и никель-оксидных (НО) анодов Ni-MH аккумуляторов. Исследована возможность снижения содержания токопроводящей добавки в НО электроде за счет использования композиций – (сажа+ нанотрубки).

В качестве токопроводящих углеродных добавок при изготовлении электродов были использованы высокодисперсные сажа марки PureBlack (PB) 205 (с удельной площадью поверхности близкой к 45 $м^2/г$), а также многостенные углеродные нанотрубки (НТ) диаметром 100-150 нм и длиной трубок 7-10 мкм (производитель MER Corporation, США). В качестве токопроводящих добавок были исследованы композиции нанотрубок и сажи PB 205 в соотношениях: 1:7, 3:5, 5:3 соответственно.

Для изготовления анодов использовали порошок сферического β-гидроксида никеля (ГН), (марка 6751, Canada). Активным веществом водородсорбирующих катодов была смесь сплавов ($LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$+ $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$), взятых в равных весовых частях. В качестве связующего материала использовали водно-спиртовую эмульсию политетрафторэтилена марки Ф-4Д в количестве 3 % мас. по сухому веществу.

Фазовый состав и структура материалов были аттестованы методами рентгеновской и электронной спектроскопии. Исследование поведения катодов и анодов в условиях заряда и разряда в 30 % растворе КОН проводили методами циклической вольтамперометрии и гальваностатической поляризации.

Составы электродов и результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

Активное вещество	Тип и содержание электропроводящих добавок		$E_{плато}$ заряда, В	$E_{плато}$ разряда, В	Емкость, мА*ч/г
β-$Ni(OH)_2$	16 % мас. РВ 205		0,56	0,305	188,64
	5 % мас. нанотрубки		0,57	0,38	171,38
	НТ: РВ 205 (8 % мас.)	5:3	0,575	0,36	159,50
		3:5	0,53	0,275	211,72
		1:7	0,59	0,33	85,00
$LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$ + $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$	НТ: РВ205 (8 % мас.)	3:5	-0.99	-0.93	320
		1:7	-0.970	-0.89	320

Установлено, что катоды легко активируются и показывают хорошую кинетику при электролитическом поглощении водорода материалом. С ростом содержания наносажи в токопроводящей добавке в составе катода уменьшается перенапряжение на плато кривых как заряда, так и разряда, но это не влияет на разрядную емкость по водороду, которая остается довольно высокой (320 мА*ч/г).

Введение композита (3 % НТР + 5 % РВ 205) позволяет снизить содержание углеродной проводящей добавки в ГН в два раза, без ухудшения кинетических и емкостных характеристик. Выдвинуто предположение, что это связано с созданием 3-х уровневой системы проводимости в электроде. На макроуровне – это макроколлектор тока из никелевой сетки с токоотводом; на микроуровне – микроколлектор тока из сетки нанотрубок и на мезоуровне – цепочки с частиц и конгломератов частиц наносажи. Такая объемная система позволяет снизить общее сопротивление в электроде из ГН, особенно при разряде, как следствие, повысить в нем скорость протонного и электронного переноса.

В рамках проекта УНТЦ № 5335.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЦК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ

Эфрос Н.Б., Варюхин В.Н., Эфрос Б.М.

ДонФТИ НАН Украины, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
b_efros@mail.ru

Ключевые слова: нанокристаллические структуры, азотсодержащая γ-фаза, адгезионная и абразивная износостойкость

При трении скольжения металлов и сплавов в поверхностном (≈ 10 μm) слое образуются ультрадисперсные структуры, которые в значительной степени определяют трибологические свойства данных поверхностей. Эти структуры можно отнести к нанокристаллическим: размер микрофрагментов с большеугловыми границами составляет 0.005-0.1 μm. Проведенные эксперименты показывают, что образующиеся в ГЦК твердых растворах замещения и внедрения нанокристаллические структуры трения, при их относительно близких уровнях дисперсности, разориентировки фрагментов и средней плотности дислокаций ($\rho \approx 5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}), весьма сильно отличаются по своим прочностным и трибологическим свойствам. Очевидно, что необходимы дальнейшие исследования, направленные на выявление структурных факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на трибологические свойства данных материалов.

Объектами исследования служили азотсодержащие γ-сплавы: 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20. Для сопоставления полученных результатов использовали также трибологические характеристики сплавов 05Г10, 05Г20, 03Х11Г13, 05Г40 и 07Х18А0.5Г18, отличающихся фазовым составом, структурой и величиной энергии дефектов упаковки.

Результаты исследования трибологических свойств (микротвердость H_μ, сопротивление сдвигу τ, коэффициент трения K, интенсивность изнашивания Ih и абразивная износостойкость ε) нанокристаллических структур, образующихся на поверхностях трения исследованных сплавов показал, что минимальными значениями K (0.25-0.28), Ih ($3 \cdot 10^{-7}$-$3.5 \cdot 10^{-7}$) и повышенными значениями ε (1.5-2.2), характеризуются ГПУ ε-сплавы: 05Г20 и 03Х11Г13, а также азотсодержащие ГЦК γ-сплавы: 07Х18А0.5Г18, 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20.

Нанокристаллические структуры ОЦК α-сплава 05Г10 и ГЦК γ-сплава 05Г40-обладают более высокими значениями K (0.45-0.55), Ih ($6 \cdot 10^{-7}$-$2 \cdot 10^{-6}$) и более низкими значениями ε (0.5-0.8), несмотря на их преимущество в прочностных характеристиках (H_μ, τ) по отношению к нанокристаллическим структурам ГПУ ε-сплавов.

В отличие от нанокристаллической структуры γ-сплава 05Г40, нанокристаллические структуры азотсодержащих γ-сплавов 07Х18А0.5Г18, 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20 обладают таким же низким коэффициентом трения *K* (0.25-0.27), как и нанокристаллические структуры ε-сплавов 05Г20 и 03Х11Г13.

Полученные результаты структурных исследований свидетельствуют, что одной из основных причин повышения трибологических свойств нанокристаллических структур азотсодержащих γ- сплавов, по-видимому, является подавление поперечного скольжения и, следовательно, активация планарного скольжения в нанокристаллах γ- фазы, что существенно ограничивает число действующих систем скольжения в кристаллах аустенита. В условиях действия ротационного механизма пластичности, вблизи поверхности трения, уменьшение числа систем скольжения в аустените облегчает перемещение дислокаций через тело фрагментов к их границам и, следовательно, снижает сопротивление относительному проскальзыванию микрофрагментов нанокристаллических структур азотсодержащих γ-сплавов.

Поэтому можно предположить, что существенное снижение коэффициента трения *K* и интенсивности адгезионного изнашивания *Ih*, а также повышение абразивной износостойкости ε нанокристаллических структур ε-сплавов и азотсодержащих γ- сплавов, в основном, связано с уменьшением числа систем скольжения в нанокристаллах ГЦК твердых растворов замещения и внедрения (n→≤3), которое обеспечивает более легкое прохождение дислокаций к границам нанокристаллов.

Таким образом, низкими коэффициентами трения *K* и повышенными значениями абразивной износостойкости ε обладают нанокристаллические структуры ε- сплавов и азотсодержащих γ-сплавов. Развитие в данных ГЦК твердых растворах замещения и внедрения соответственно базисного или планарного скольжения, которые характеризуются меньшим числом систем скольжения, обусловливает снижение сопротивления ротации фрагментов в нанокристаллических структурах и, следовательно, повышение трибологических свойств.

ВЛИЯНИЕ СТОХАСТИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА НА РЕЖИМЫ ДВИЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Ющенко О.В., Бадалян А.Ю.

Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина
yushchenko@phe.sumdu.edu.ua,
badalyananna@bk.ru

Ключевые слова: *Система Лоренца, принцип Ле-Шателье, уравнение Ланжевена, процесс Орнштейна-Уленбека*

Теоретические основы движения броуновских частиц были исследованы Альбертом Эйнштейном более века назад. Но, несмотря на это, некоторые различия, наблюдавшиеся в его теории, удалось объяснить только сейчас, основываясь на исследовании так называемого "горячего" броуновского движения [1]. Оно отличается от обычного броуновского движения тем, что наночастицы золота, нагретые сфокусированным лазерным излучением, имеют запас внутренней энергии, которая преобразуется в механическую.

Оказывается, что между режимами движения наночастиц золота [1] и биологических нанообъектов, например бактерий [2], можно обнаружить достаточно тесную аналогию. В обоих случаях реализуются направленный, вращательный и прерывистый режимы движения.

В целом известно, что при определенных условиях хаотически движущиеся активные броуновские частицы, могут образовывать различные постоянные, а также нестационарные структуры [2]. Очевидно, что эти структуры являются открытыми системами, которые далеки от термодинамического равновесия. Такие системы могут поддерживать свою упорядоченность только тогда, когда процессы, определяющие их поведение, являются нелинейными. Так что проблема моделирования процессов, происходящих в нелинейных системах наномасштаба, является одной из актуальных в последние годы [2].

В рамках модели активного броуновского движения была рассмотрена стохастическая динамика активного движения наночастиц [1]. Кроме того, воздействие стохастических источников представляет особый интерес, потому что шум отвечает за ряд интересных эффектов в нелинейных системах.

Принимая за основу синергетическую систему Лоренца, и учитывая флуктуации управляющего параметра в виде процесса Орнштейна-Уленбека, был описан переход между тремя типами движения наночастиц: направленным, вращательным и прерывистым. При этом вращательное движение объясняется явлением гиротаксиса, когда движение частиц обеспечивается компенсацией моментов вращения, а прерывистое движение представляет собой чередование двух других типов.

В рамках приближения, когда время изменения внутренней энергии частицы наименьшее, было получено уравнение движения стохастического

осциллятора в виде дифференциального уравнения второго порядка. С помощью метода Шапиро [3] было получено уравнение Фоккера-Планка и соответствующее уравнение Ланжевена.

В стационарном случае была проанализирована зависимость средней скорости движения от внутренней энергии, которая задается внешними параметрами (рис. 1a). Построена фазовая диаграмма (рис. 1b), которая позволяет определить области существования трех типов движения наночастиц.

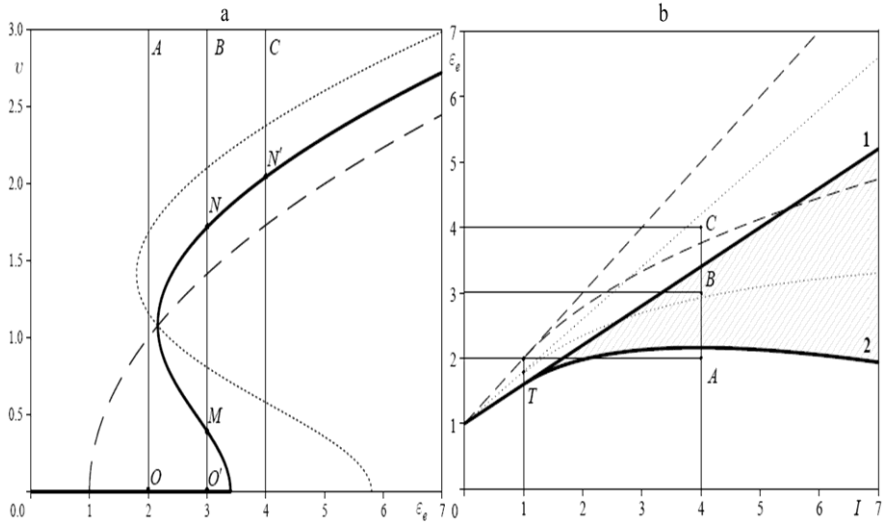


Рис. 1: a) Фазовые диаграммы системы для $\tau = 0.4$; $\tau = 0.0$; $\tau = 0.2$.
b) Зависимости стационарной скорости от внешнего параметра при $I = 4$; $\tau = 0.4$

Литература

1. D. Rings, R. Schachoff, et. al, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 090604 (2010).
2. G.Ivanitskii, A.Medvinskii, and M.Tsyganov, *Physics Uspekhi* **34**,289 (1991).
3. G.V. Shapiro, *Phys.Rev. E* **48**, 109 (1993).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАМКАХ САМООРГАНИЗАЦИИ СТОХАСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПЛАЗМА-КОНДЕНСАТ

Ющенко О.В., Жиленко Т.И.

Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина
yushchenko@phe.sumdu.edu.ua, zhylenko@phe.sumdu.edu.ua

Ключевые слова: самоорганизация, квазиравновесная конденсация, концентрация, температура ростовой поверхности

В последнее время использование наноматериалов распространяется практически во всех сферах деятельности человека, в результате чего непрерывно развиваются различные области науки и техники. Особый интерес при этом вызывает использование нанопористых материалов, которые актуальны не только для биологии и медицины, но могут быть использованы в процессах катализа, очистки жидкости и т.д. Однако производство нанопористых материалов часто сталкивается с множеством технологических проблем, связанных с полным удалением одной из составляющих в мультикомпонентной основе. Поэтому огромный практический интерес вызывают новые технологии получения нанопористых материалов.

Одним из перспективных направлений при этом является конденсация вещества в стационарном режиме, близком к фазовому равновесию. При этом оказывается возможным режим, в котором самоорганизация обеспечивается естественным течением процесса конденсации и квазиравновесное состояние достигается благодаря наличию плазмы, повышающей эффективную температуру ростовой поверхности. В результате таких процессов получаются весьма нетривиальные структуры (см. [1, 2] и имеющиеся там ссылки), например, пирамидальный ступенчатый монокристалл никеля, который может быть использован в технологиях, связанных с квантовыми точками, и ажурная структура меди, которая может использоваться в виде нанопористой структуры (мембраны). Кроме того, данная методика (см. [2]) позволяет получать и другие нанообъекты: фуллерены, нанотрубки, нанокристаллы алмаза и т.д. Такие широкие возможности обеспечиваются близостью системы плазма-конденсат к фазовому равновесию, в результате чего адатомы выстраиваются на активных центрах кристаллизации, образуя структуры с различной архитектурой.

При этом из проведенных экспериментов известно, что получение нанопористых структур наиболее редко реализуется в эксперименте и связано с нестабильностью охлаждения ростовой поверхности, поэтому для теоретического описания данного процесса необходимо учитывать стохастические источники. За основу нашего рассмотрения мы приняли три степени свободы (поверхностная концентрация адатомов, температура ростовой поверхности, поток десорбции), самосогласованное поведение которых обеспечивает про-

цесс самоорганизации системы. С физической точки зрения указанная самоорганизация обусловлена тем, что повышение энергии адатомов под действием плазмы приводит к увеличению температуры ростовой поверхности в процессе конденсации, которое компенсируется потоком десорбции адатомов, ответственных за пересыщение. В результате представление последовательной картины квазиравновесного процесса конденсации требует самосогласованного описания временных зависимостей концентрации адатомов, температуры ростовой поверхности и потока десорбции. В рамках синергетического подхода уравнения эволюции указанных величин содержат диссипативные вклады и слагаемые, представляющие положительную и отрицательную обратные связи. Кроме того, для описания нестабильного процесса охлаждения была учтена стохастическая добавка, задаваемая процессом Орнштейна-Уленбека, в уравнении, описывающем скорость изменения температуры ростовой поверхности.

Учитывая, что время изменения температуры ростовой поверхности по сравнению с временами изменения других степеней свободы является наименьшим, система трех дифференциальных уравнений первого порядка сводится к единственному дифференциальному уравнению второго порядка, которое имеет каноническую форму уравнения движения нелинейного стохастического осциллятора. Используя для рассмотрения данного уравнения метод, предложенный в [3], было получено уравнение Фоккера-Планка, стационарное решение которого позволяет получить фазовую диаграмму, определяющую различные режимы конденсации. При этом область, для которой характерен режим разборки поверхности (образование нанопористых структур), является наименьшей, что подтверждено экспериментально, а соответствующие стохастические параметры (интенсивность шума и время корреляции шума) наиболее существенным образом влияют на границы данной области.

Литература

1. Олемской А.И. Исследование условий самоорганизованного перехода в бистабильный режим квазиравновесной конденсации и разборки поверхности / А.И. Олемской, О.В. Ющенко, Т.И. Жиленко // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 4. – С. 789-796.
2. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko. Physics Letters A, **373**, 3386 (2009).
3. Shapiro V., Phys.Rev. E, 1993, **48**, 109-120.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА

Яковлева Е.Н.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5
lizabetka@yandex.ru

Ключевые слова: эффективные свойства, диэлектрик, нанополикристалл

С совершенствованием технологий и методов исследований было отмечено, что уменьшение размеров кристаллитов приводит к новым, необычным и полезным свойствам материалов. Объяснение этого факта основывается на представлении о решающей роли поверхности раздела в наноматериалах. В соответствии с этим уменьшение размера зерен приводит к увеличению объемной доли межкристаллитной фазы до 50% и более. К сожалению, во многих случаях свойства самой межкристаллитной фазы неизвестны. В некоторых случаях, как, например, в поликристаллическом кварце, удовлетворительной моделью таких свойств является свойства стекла.

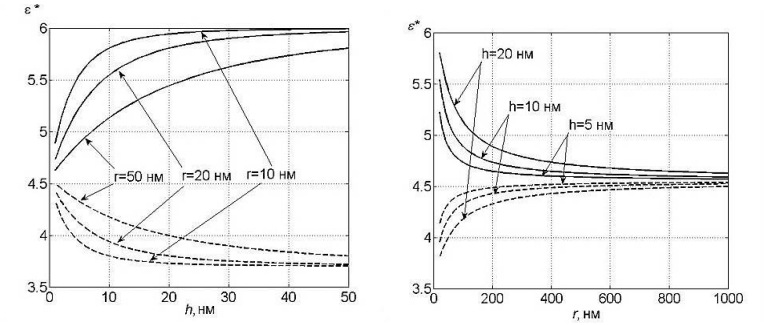
Проведем моделирование зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллического кварца ($\varepsilon_{cr} = 4.55$) в зависимости от размеров кристаллитов. Рассматривая отдельный кристаллит, можно сказать, что его свойства определяются совокупностью свойств кристаллической и поверхностной (межкристаллитной) фаз. Далее, полагая, что толщина слоя межкристаллитной фазы (стекла) равна h, а радиус кристаллита – r, получим, что объем кристаллита с межкристаллитной фазой составляет $V = \frac{4}{3}\pi(r+h)^3$, а объем кристаллической фазы – $V_{cr} = \frac{4}{3}\pi r^3$. Отсюда объемные концентрации кристаллитов и межкристаллитной фазы имеют следующую зависимость от размера кристаллита:

$$v_{cr} = V_{cr}/V = (1 + r/h)^{-3}$$
$$v_{gl} = 1 - v_{cr}$$

Данная структура соответствует матричному композиту с включениями кварца и матрицей из стекла. Для вычисления эффективных свойств такой среды используем приближение Максвелла-Гарнетта с учетом размеров кристаллитов

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{gl}\left(1 + \frac{3(\varepsilon_{cr} - \varepsilon_{gl})}{(1+h/r)^3(\varepsilon_{cr} + 2\varepsilon_{gl}) - (\varepsilon_{cr} - \varepsilon_{gl})}\right).$$

На рисунке представлены зависимости диэлектрических характеристик от размеров включений при различных толщинах межкристаллитного слоя.



а) б)

Рис. 1. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости поликристаллического SiO_2 от толщины межкристаллитной фазы (а) и размеров кристаллитов (б). Сплошные линии – $\varepsilon_{gl} = 6$, а пунктирные – $\varepsilon_{gl} = 3{,}7$

Таким образом, с уменьшением радиуса кристаллита появляется нелинейность эффективной диэлектрической проницаемости, при этом с увеличением h значение проницаемости стремится к свойствам межкристаллитной фазы. Из графиков видно, что основная нелинейность наблюдается при величине r до 500 нм. Следует отметить, что, когда значения характеристик межкристаллитной фазы превышают соответствующие значения кристаллитов, то имеет место убывающая зависимость от размеров включений, если характеристики межкристаллитной фазы меньше значений для кристаллита, то – возрастающая. Аналогичные зависимости могут быть построены и для других свойств (упругих, пьезоэлектрических и др.). Кроме этого, учет технологии формирования нанокристаллического материала может быть проведен моделированием кристаллографической текстуры и текстуры формы кристаллитов.

Работа выполнена при поддержке грантом федеральной целевой программы «Инновационные кадры России 2008-2013 гг.»

НЕХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Яресько П.С., Казакевич В.С., Казакевич П.В., Сараева И.Н.

Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук – 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221
Kazakevich_pv@fian.smr.ru, Yarepav@gmail.com

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, наночастицы золота, плазмонный резонанс

В процессе работы экспериментально изучено влияние ряда физико-химических/оптических свойств дистиллированной воды, этилового спирта и ацетона на процесс формирования наночастиц золота методом лазерной абляции. Для каждой из выбранных жидкостей эксперимент проводился при идентичных параметрах пикосекундного Nd: YAG лазера (1064 нм, 250 пс, 30 МДж, 5 Гц, 40 Дж/см^2). Различия в спектрах поглощения полученных коллоидов золотых наночастиц в различных жидкостях (рисунок 1) могут быть объяснены особенностями в спектрах поглощения исходных жидкостей в области, близкой к длине волны лазерного излучения, а также возможной химической модификацией органических жидкостей в области высоких температур, вследствие воздействия сфокусированного лазерного излучения.

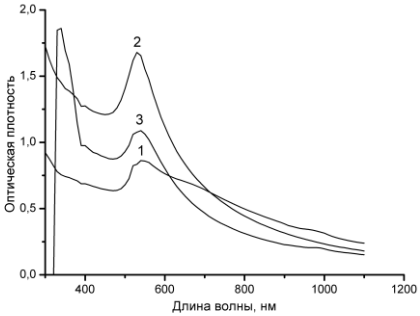


Рис. 1. Спектры поглощения наночастиц золота в различных жидкостях. Кривая 1 - спектр поглощения наночастиц золота, полученных в этаноле. Кривая 2 - спектр поглощения наночастиц золота, полученных в дистиллированной воде. Кривая 3 - спектр поглощения наночастиц золота полученных, в ацетоне (плотность энергии 40 Дж/см^2, υ = 5 Гц, время абляции 120 мин)

Спектр поглощения дистиллированной воды в области 1 мкм отличается от спектра 98% этилового спирта (рис. 2).

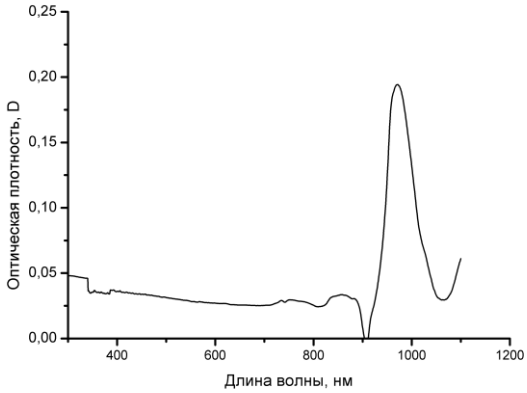


Рис. 2. Спектр поглощения дистиллированной воды относительно 98%-этилового спирта

Полоса поглощения дистиллированной воды с максимумом на 970 нм, вызванная наличием суперпозиции одного симметричного и двух нессиметричных колебаний молекул воды, может приводить к частичному поглощению лазерного излучения с длинной волны 1064 нм молекулами воды. Во время лазерной абляции в жидкостях каждая наночастица находится в окружении молекул среды. Таким образом, поглощенная энергия лазерного излучения может легко передаваться от молекулы H_2O Au наночастицам за счет колебательной релаксации. Процесс лазерной фрагментации наночастиц может зависеть от подобного механизма поглощения энергии. При высоких температурах вследствие лазерного излучения молекулы ацетона превращаются в молекулы кетена: $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$. Из-за колебаний молекул CH-2 группы, кетен имеет широкую полосу поглощения с максимумом на 1097 нм. Поэтому молекулы кетена могут также поглощать часть лазерного излучения и соответственно участвовать в процессе фрагментации.

Это объясняет, различия в спектрах поглощения Au наночастиц, которые были получены в дистиллированной воде, этаноле и ацетоне. Такой механизм фрагментации может повлиять на конечное распределение наночастиц по размерам при лазерной абляции и требует более детального рассмотрения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ FE-CR-CO.

И.Ш. Камалетдинов, В.С. Юсупов, В.В. Просвирнин, Т.А. Вомпе, И.М. Миляев

ИМЕТ РАН, Москва
yusupov@aport2000.ru

Ключевые слова: РКУП; магнитотвёрдый сплав; твердость; математическое моделирование

В настоящее время интенсивно исследуются материалы продеформированные с помощью равноканального углового прессования (РКУП). Интенсивная пластическая деформация оказывает влияние на доменную структуру магнитных сплавов и может повысить их функциональные и магнитные свойства. На данный момент в литературе нет данных о влиянии РКУП на свойства магнитно-твёрдого сплава.

Материалы и методика экспериментов.

Экспериментальное прессование проводили на установке РКУП с каналами, пересекающимися под углом 120 град. Входной канал имеет диаметр 20 мм, выходной 19 мм. Пресс-форму нагревали до температуры 480 °С. Прессование осуществляли на гидравлическом 160 тонном прессе со скоростью передвижения ползуна 6 мм/с, в качестве смазки использовали смесь солидола и графита ($К_{тр}$=0,3). Материал образца магнитотвердый сплав 22Х15К5. Образцы предварительно нагревали в силитовой печи в течение 30 минут при температуре 750 ^{o}С.

После образцы разрезали и изготовили поперечные шлифы для дальнейших исследований. Шлифы вырезали из центральной части образцов.



Рис.1. Значение средних микротвердости в поперченном сечении образца

Из анализа экспериментов следует, что после РКУП имеется серьезная неравномерность распределения микротвердости в продольной плоскости образцов.

С увеличением количества проходов увеличивается среднее значение микротвердости (рис.1), что говорит о накоплении деформации в образцах.

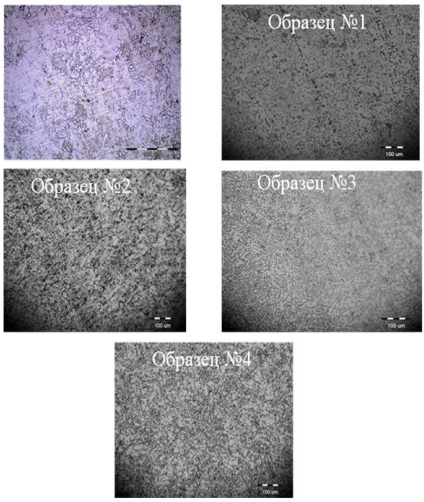


Рис.2. Микроструктура исходного материала и образцов подвергнутых РКУП.

Изучение эволюции структуры образцов (рис.2), говорит о том, что увеличение накопленной деформации способствует становлению фазового равновесия и выделению гамма фазы (аустенита), а так же сигма фазы.

Исследования процесса РКУП проводили с помощью программы DEFORM 3D методом математического моделирования.

Для моделирования в программе DEFORM 3D задавался материал 22Х15К5, температура образца 750 ^{o}С, температура матрицы 480 ^{o}С, температура пуансона 20 ^{o}С, коэффициент трения 0,3.

Результаты моделирования показали, что:

увеличение сечения ведет к уменьшению интенсивности деформации;

экспериментальные значения необходимых усилий в процессе прессования соответствуют расчетным. Для опытного материала установлено предельное количество циклов РКУП при данных условиях. Ведутся исследования свойств полученных материалов;

с увеличением угла сопряжения каналов. Равномерно уменьшаются необходимые усилия пресса с 28 тс до 13 тс;

средние растягивающие напряжения в опасной зоне уменьшаются с увеличением угла, при этом происходит резкое уменьшение значения при переходе от угла 110 на 120, что значительно уменьшает вероятность разрушения образца.

Сборник материалов
III Всероссийской молодёжной конференции с элементами научной школы
«Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Ваш полиграфический партнер»
127238, Москва, Ильменский пр, д. 1, стр. 6

Подписано в печать 15.05.2012.
Тираж 35 экз. Заказ №z26985
Отпечатано в типографии «Печатай.ру»
ООО «Оригинальная Компания»
г.Москва, Ленинский проспект, д.35

ISBN 978-5-4253-0401-8



663





© ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева