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

Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

> Москва 21-24 ноября 2017 г.

УДК 661.12 ББК 24.95

H 85

H85 Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Москва. 21-24 ноября 2017 г./ Сборник материалов. – М: ООО «Буки Веди», 2017 г., 903 с. ISBN 978-5-4465-1638-4



© Коллектив авторов

ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

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

СООРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

Российская академия наук Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева ИМЕТ РАН

ФОРУМ ОРГАНИЗОВАН ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

Министерство обрзования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 14.598.11.0112) Федеральное агентство научных организаций России Российский фонд фундаментальных исследований (договор № 17-38-10315 мол_г) АО "АВРОРА" ООО "Фотокор" Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments ООО «Мелитэк» ООО «Интелтест»

МЕДИАПАРТНЕРЫ:

Журнал "Наноиндустрия" Информационно-сервисный портал "Индикатор" Научно-популярный журнал "Кот Шрёдингера" ООО «Приоритет»

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

академик РАН Алдошин Сергей Михайлович академик РАН Солнцев Константин Александрович академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

Члены программного комитета:

академик РАН Абакумов Глеб Арсентьевич академик РАН Алфимов Михаил Владимирович академик РАН Берлин Александр Александрович академик РАН Егоров Михаил Петрович академик РАН Иевлев Валентин Михайлович академик РАН Каблов Евгений Николаевич академик РАН Музафаров Азиз Мансурович академик РАН Новоторцев Владимир Михайлович академик РАН Синяшин Олег Герольдович академик РАН Хаджиев Саламбек Наибович академик РАН Чурбанов Михаил Федорович академик РАН Шевченко Владимир Ярославович член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович член-корреспондент РАН Бачурин Сергей Олегович

член-корреспондент РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович член-корреспондент РАН Колмаков Алексей Георгиевич член-корреспондент РАН Комлев Владимир Сергеевич член-корреспондент РАН Панарин Евгений Федорович член-корреспондент РАН Пономаренко Сергей Анатольевич член-корреспондент РАН Озерин Александр Никифорович член-корреспондент РАН Федюшкин Игорь Леонидович член-корреспондент РАН Юртов Евгений Васильевич д.х.н. Киселев Михаил Григорьевич д.х.н. Курочкин Илья Николаевич д.ф-м.н. Люлин Сергей Владимирович д.х.н. Сафиуллин Рустам Лутфуллович д.ф.-м.н. Симаков Сергей Васильевич

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатель:

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

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

Щербина А.А. — д.х.н., доц., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, зам. председателя КС

ученый секретарь:

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

Члены организационного комитета:

Андрианов В.Л. — к.и.н. Институт Дальнего Востока РАН

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Секция 1

Наноматериалы и нанотехнологии

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ ИЗ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ (POR-SI) ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ OBTAINING POR-SI NANOCONTAINERS FOR DRUG DELIEVERY SYSTEMS

Абрамова Е.Н, Хорт А.М., Яковенко А.Г., Корнилова Д.С., Слипченко Е.А., Прохоров Д.И. Abramova E.N., Khort A.M, Yakovenko A.G., Kornilova D.S., Slipchenko E.A., Prokhorov D.I. *Россия, Московский технологический университет. Институт тонких химических технологий, оvermind11@rambler.ru*

Аннотация: На основе предложенного механизма порообразования в кремнии [1-4] были определены условия процесса получения пористых слоёв с заданными параметрами (радиальные и осевые размеры пор, степень пористости, плотность их распределения) для создания нано размерных контейнеров для адресной доставки лекарств в патогенные области организма человека. Ультразвуковая обработка слоёв por-Si позволила получить наночастицы требуемых размеров для создания контейнеров для адресной доставки лекарств, в частности психоневрологического действия.

Abstract: on the basis of a proposed mechanism of porous silicon formation obtaining conditions of por-Si with required parameters (radial and axial pore dimensions, porosity, pore surface density) were chosen. Further ultrasonic processing por-Si layers resulted in getting nanoparticles with the sizes necessary for creating containers for drug delivery systems, including psych neurological medicine.

Пористый кремний является материалом многочисленных исследований. Это обусловлено его уникальными свойствами: определяющими возможность его использования в устройствах различного функционального назначения: фотодиоды, адсорбенты, катализаторы, медицинские препараты и т.д. Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений использования por-Si является создание нано контейнеров для адресной доставки лекарственных средств к патологическим зонам организма человека [1]. Причиной этому служат такие важные свойства Si как биосовместимость, биодоступность, способность к биодеградации и не токсичность.

В данной работе на основе предложенного ранее механизма порообразования в кремнии [2-4] были определены условия получения слоёв por-Si с заданными применительно к лекарствам психоневрологического действия (карбамазипин) параметрами: радиальным размером пор 20 нм, расстоянием между порами> 20 нм и степенью пористости не менее 50%. В качестве исходных материалов использовались пластины р-типа кремния с удельным сопротивлением (0,01-10) Ом·см. Травление осуществлялось в стандартной электрохимической ячейке при плотностях тока 5-50 мА/см² в гальваностатическом режиме, продолжительность травления составляла ~30 минут.

Последующая ультразвуковая обработка полученных пористых слоёв происходила при частоте 35 кГц (мощность прибора 80 Вт) в течение 4 часов в водной и спиртовой среде.

Исследование наночастиц осуществилось методами фотонно-корреляционной спектроскопии и электрофоретического светорассеяния, с регистрацией методом дифференциальной интенсивности поляризованного света (PIDS), при помощи электронного микроскопа типа Jeol 2007.

Было установлено, что используемая технология ультразвуковой обработки позволяет получить частицы por-Si с заданными размером 30-40 нм.



Рис. 1. Зависимость численного распределения частиц от их диаметра образца КДБ <111> с удельным сопротивлением 10 Ом∙см.

Для предотвращения коагуляции частицы por-Si *и непосредственно* слои подвергались обработке диметилсульфоксидом.

В результате работы были получены достаточно устойчивые в водных и спиртовых растворах наночастицы por-Si с заданными размерами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов П.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы использования и контроля. М., ФИЗМАТЛИТ, 2011. 648 с.
- Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Швец В.И. Формирование нанопор в процессе электролитического травления кремния в растворах фтористоводородной кислоты// Неорганические материалы. 2015, т.51,№8, с.815-822
- 3. Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Гвелесиани А.А., Яковенко А.Г., Швец В.И. Модель механизма химического взаимодействия иона-травителя (HF2)- с кремнием при его электрохимическом травлении в растворах фтористоводородной кислоты// Доклады Академии Наук. 2016. Т.470. №2. С. 172-175.
- Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Прохоров Д.И., Швец В.И.Образование и рост зародышей пор в п-Si при его электрохимическом травлении.// Доклады Академии Наук. 2017. Т.473. №4. С. 431-434.

FEATURES OF SWITCHING EFFECT IN TLGASE₂ CRYSTALS SUBJECTED TO γ - IRRADIATION

Aliyeva N.A., Salmanov F.T., Orujova A.A., Mammadova G.E. Institute of Radiation Problems of ANAS, B. Vahabzadeh str. 9, Az 1143

In recent years, layered thallium chalcogenides as TlGaS2, TlInS2 and TlGaSe2 from AIIIBIIIC2VI family have been widely studied [1]. TlGaS2 semiconductor compound has a high anosotropic property and draws researchers' attention for its structural features and application. TlGaS2 crystallizes in monoclinic system and the lattice parameters are a=10.772 Å, b=10.771 Å, c= 15.636 Å and β = 100.6 [Panic 2,6]. Recently, the electrical conductivity of TlGaSe2 layered crystal has been discussed in a wide range [9-10]. Optical, photoluminescence spectra and photoelectric properties of TlGaSe2 have been studied by many authors. So far, the main physical properties of this compound have not been studied thoroughly enough. Despite extensive studies on these compounds, there is little information about the switching effect in literature. In this work it has been reviewed the switching effect in Volt-Ampere Characteristics of γ -irradiated TlGaSe2 single crystal.

In the presented work switching and memory effect have been studied in the layered p-type TlGaSe2 single crystal. Within the study it has been observed the influence of temperature and γ -irradiation on the occurrence of the switching effect.

VAC of the γ -irradiated TlGaSe2 crystal at the temperature range of 100-300K has been depicted in figure



Figure 1. Volt-Ampere characteristics of TlGaSe2 crystal at different temperatures (a-OMrad, b-25 Mrad 1-205K, 2- 250K, 3-300K)

As it is seen from figures, the general view of VAC has a S – shaped form and is strongly dependent on temperature. J(U) characteristics is close to linear dependence at small values of the area. With increasing of the given voltage, the J(U) characteristics starts to become non-linear. With significant increase of voltage, there is observed a switching effect in the crystal. In order to avoid the collapse of the crystal, the given voltage is limited with the appropriate resistor. When the voltage decreases ON position is maintained and the material again returns to its initial position for a few seconds. This effect is called memory effect. If the current is reduced to zero, the memory state is kept. The switching effect in TlGaSe2 crystal occurs at room temperature at 130 V/cm value of electric field, but after 25 Mrad irradiation at 42,7 V/cm.

As it is shown in Figure 2, the switching effect in the crystal occurs in both directions and VAC of TlGaSe2 is symmetrical to the dependence of the shown area on its direction.



Figure 2. Dependence of VAC of TlGaSe2 on the direction of the shown area at room temperature

As it is seen from the dependence of critical values of voltage (Ucr) and current (Jcr) on temperature within the switching effect, with temperature increasing the Ucr voltage decreases, but Jcr current increases. It indicates

that, the electrothermal mechanism [23] works in switching effect.

In the γ -irradiated TlGaSe2 single crystal there is observed switching and memory effect. Switching effect in TlGaSe2 crystal occurs at room temperature in the value of 130 V/cm of electric field and after 25 Mrad irradiation in 42,7 V/cm. It has been determined that the switching effect is sensitive to temperature and γ -radiation.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ DEVELOPMENT OF METHODS OF PHASE ANALYSIS OF IMPURITY ELEMENTS OF ALLOYS BASED ON IRON AND NICKEL

Андреева НА, Анучкин С.Н., Паунов А.К. Andreeva N.A., Anuchkin S.N., Paunov A.K. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и* материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: andreeva150388@mail.ru

С использованием метода АЭС с ИСП разработаны новые методики раздельного количественного определения содержаний различных форм элементов-примесей: AL - AL2O3; Zr - ZrO2 в сплавах на основе железа и никеля. Это позволило определять элементы в широком интервале концентраций от 1·10-3 до n% AL и от 1·10-4 до n% Zr без предварительного отделения матрицы с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (Sr) не превышает 0,2.

Using AES-ICP were developed the new methods of separate quantitative determination of the contents of different forms of impurity elements: Al - Al2O3; Zr - ZrO2 in alloys on the basis of iron and nickel This allowed the determination of the elements in a wide range of concentrations from $1 \cdot 10$ -3 to n% Al and from $1 \cdot 10$ -4 to n% Zr without prior separation of the matrix with good metrological characteristics. The relative standard deviation (Sr) is less then 0,2

Для изучения физико-химических основ извлечения металлов из комплексных руд и исследования взаимодействия экзогенных тугоплавких нанофаз с капиллярно-активными веществами в легированных расплавах никеля и железа с целью разработки технологических рекомендаций по рафинированию металла разработаны новые методики количественного определения содержания различных форм нахождения алюминия в железных сплавах: алюминия, растворенного в металле, и алюминия - в виде корундовых наночастиц Al2O3 и методики раздельного определения количества циркония, растворенного в никеле, и циркония, находящегося в виде наночастиц ZrO2.

Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA Jobin Yvon» (Франция-Япония). Выбраны оптимальные параметры определения алюминия и циркония и аналитические длины волн: Al – 309,278 нм, Zr - 339,198 нм. Изучено влияние матричных элементов (железа и никеля) и способы их устранения. Содержание никеля до 10 г/л не оказывает влияния на аналитические сигналы растворов, содержащих более 2 ppb циркония. Это делает возможным прямое, без отделения никелевой матрицы определение Zr, начиная от 2·10-4%. Калибровочные графики для определения Al на выбранной аналитической линии совпадают для чистых растворов алюминия и содержащих не более 100 ppm железа. С увеличением концентрации железа до 500 ppm чувствительность определения алюминия ухудшается и калибровочные графики не совпадают. В этом случае нужно использовать калибровочные кривые с соответствующим содержанием железа, или применять метод интерактивного согласования матрицы [1]. Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы. На фоне железа, которое

является очень сложной матрицей особенно затруднено определение низких содержаний алюминия. Для учёта матричного влияния при определении элементов вблизи пределов их обнаружения использовали метод орторекурсивных разложений (OPP) [2], что позволило значительно уменьшить погрешность вычислений.

При выполнении анализа методом АЭС с ИСП необходимо переведение анализируемых образцов в растворы. Все используемые реактивы были марки ОС.Ч и Х.Ч. Для растворения пользовались минеральными кислотами и их смесями различной концентрации. Найдены составы кислот для раздельного переведения в раствор различных форм нахождения элементов: Al и Al2O3; Zr и ZrO2. Алюминий, содержащийся в сплаве железа в виде Al, легко переводится в раствор минеральными кислотами:10% HCl или 10 % HNO3. Для переведения в раствор Zr, растворенного в металле, использовали царскую водку: смесь HClконц+ HNO3конц (3:1).

Оксиды алюминия и циркония: корунд (Al2O3) и бадделеит (ZrO2) являются одними из самых трудно вскрываемых соединений. Растворение Al2O3 и ZrO2 проводили в системе микроволновой пробоподготовки MARS 5 (CEM Corporation, USA) при разных режимах (P, T) различными смесями кислот. Изучена степень извлечения оксидов алюминия и циркония в зависимости от природы растворителя и времени обработки. Результаты представлены в таблице. Корунд растворялся в смесях: HClконц+ HNO3конц (1:3); HClконц+ HNO3конц (3:1); HClконц+ HNO3конц (1:3) + H2O2 и HClконц+ HNO3конц (3:1) +H2O2 в течение 40 минут при температуре 2100С. Оксид циркония растворялся в смеси: HF+ HNO3конц+ HClконц (4:3:1) в течение 40 минут при температуре 2100С.

Полноту переведения в раствор оксидов алюминия и циркония найденными смесями контролировали классическим методом: переведением Al2O3 и ZrO2 в раствор после сплавления образцов с солями щелочных металлов. Получены достаточно близкие результаты определения алюминия и циркония. Использование современной автоклавной пробоподготовки для растворения образцов кислотами предпочтительнее классического сплавления, так как уменьшается время проведения анализа, а самое главное, улучшаются метрологические характеристики определения элементов. При использовании сплавления с оксидами и солями щелочных металлов ухудшаются пределы обнаружения элементов по двум причинам: резко возрастает величина холостого опыта и присутствие больших концентраций щелочных металлов в растворе неблагоприятно сказывается на аналитических сигналах определяемых элементов в спектроскопических методах анализа.

По разработанным методикам были проанализированы образцы. В исследуемых образцах общее содержание циркония не превышало 0,3%, а алюминия 0,03%. Из-за отсутствия стандартных образцов состава исследуемых материалов для подтверждения правильности полученных результатов определения алюминия и циркония методом АЭС с ИСП проводили сравнение с данными метода атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Хорошая сходимость результатов определения разными методами подтверждает правильность методик АЭС с ИСП определения AI и Zr.

Предлагаемые методики позволили определять содержания различных форм алюминия, начиная от n·10-3 % и циркония, начиная от n·10-4 % и выше. Относительное стандартное отклонение (Sr) не превышало 0,2.

Раздельное определение содержаний алюминия и оксида алюминия в модельном расплаве Fe-Sn-Al2O3 и циркония и оксида циркония в модельном расплаве Ni-Sn-ZrO2 позволило оценить количество наночастиц, участвующих в гетерофазном взаимодействии с оловом, и удалившихся на границу раздела фаз в виде ансамблей и количество наночастиц, присутствующих в расплаве и влияющих на процесс кристаллизации и структуру металла.

- Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНИТИ, 1990, с.92.
- 2. Т.П. Лукашенко. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера-Шаудера. Тезисы докладов 10-й

Метод вскрытия проб	Смеси для растворения	Условия растворения	Содержание Аl, %	S _r
Растворение в открытых сосудах	10 % HCl	Нагревание в термостойкой стеклянной	0,0011	0,2
	10 % HNO ₃		0,0012	0,2
	НС1 _{конц}		0,0010	0,2
	HNO _{3 конц}		0,0009	0,2
	50 % HCl		0,0012	0,2
	50 % HNO ₃		0,0010	0,2
	HCl _{конц} +H ₂ O ₂		0,0012	0,2
	HNO _{3конц} +H ₂ O ₂	посуде	0,0012	0,2
	HC1 _{конц} + HNO _{3конц} (1:3)		0,0011	0,2
	HCl _{конц} + HNO _{3конц} (3:1)		0,0013	0,2
	НСІ _{конц} + НNO _{3конц} (1:3) + Н ₂ O ₂		0,0013	0,2
	$HCl_{KOHII} + HNO_{3KOHII} (3:1) + H_2O_2$		0,0012	0,2
Растворение	10 % HCl	210 С, 40 мин.	0,0015	0,2
в закрытой системе	10 % HNO ₃		0,0019	0,2
Mars5	HCl _{конц}		0,0019	0,2
	HNO _{3 конц}		0,0020	0,2
	50 % HCl		0,0021	0,2
	50 % HNO ₃		0,0022	0,2
	HCl _{KOHU} +H ₂ O ₂		0,0073	0,2
	$HNO_{3 \text{конц}} + H_2O_2$		0,0081	0,2
	HCl _{конц} + HNO _{3конц} (1:3)		0,028	0,04
	HCl _{конц} + HNO _{3конц} (3:1)		0,029	0,04
	НСІ _{конц} + НNО _{Зконц} (1:3) + Н ₂ О ₂		0,030	0,04
	HCl _{конц} + HNO _{3конц} (3:1) +H ₂ O ₂		0,029	0,04
Сплавление	Na ₂ CO ₃	Рt посуда 1000- 1200 С, 10-20 мин.	0,021	0,06
	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇		0,030	0,05
	LiBO ₂		0,028	0,05

Таблица. Результаты АЭС-ИСП определения содержаний различных форм нахождения алюминия в сплавах на основе железа при использовании различных способов растворения

ФИЗИКОХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ZRO₂ С РАСПЛАВАМИ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИМИ ПРИМЕСИ СЕРЫ И ОЛОВА.

PHYSICOCHEMISTRY OF INTERACTION OF EXOGENOUS NANOPHASE ZRO₂ WITH NICKEL MELTS, CONTAINING SULFUR AND TIN IMPURITIES.

Анучкин С.Н.

Anuchkin S.N.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия, e-mail: AnuchkinSN@yandex.ru

Исследовали процессы взаимодействия экзогенных наночастиц тугоплавких соединений ZrO2 с модельными расплавами никеля, содержащими ПАВ – серу и олово. Термодинамическими расчетами рассмотрели возможные варианты удаления серы и олова из расплава в виде S2, SO2, H2S, Sn, SnO и показали малую вероятность удаления в условиях плавки. Обнаружили, что введение наночастиц ZrO2 привело к уменьшению содержания серы от 12 до 18 отн. % в модельном сплаве Ni-S, и уменьшению содержания олова от 14 до 22 отн. % в модельных сплавах Ni-Sn.

The processes of interaction of exogenous nanoparticles of refractory compounds ZrO2 with model nickel melts, containing surfactant - sulfur and tin, were studied. Thermodynamic calculations considered possible options for removing sulfur and tin from the melt in the form of S2, SO2, H2S, Sn, SnO and showed a low probability of removal under melting conditions. It was found that the introduction of ZrO2 nanoparticles led to a decrease in the sulfur content from 12 to 18 rel. % in the Ni-S alloy, and a decrease in the content of tin from 14 to 22 rel. % in Ni-Sn alloys.

Применение нанотехнологий в металлургии позволяет рассмотреть новые, более эффективные и универсальные способы улучшения свойств металла. Одним из возможных перспективных способов является использование экзогенных тугоплавких наноразмерных фаз (ЭТНФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных ПАВ примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. Существует достаточно большое количество исследований, посвященных взаимодействию ЭТНФ с расплавами на основе Fe и Ni исключительно в процессах кристаллизации промышленных металлических изделий. Анализ данных работ последних лет, представлен в [1]. Однако в них недостаточно полно рассмотрены физико-химические закономерности взаимодействия ЭТНФ с компонентами металлического расплава, а полученные результаты существенно разнятся в зависимости от выбранной системы ЭТНФ-расплав. Данные об адсорбционном взаимодействии ЭТНФ ZrO2 с вредными ПАВ-примесями расплавов Ni и Fe в литературе отсутствуют.

Ранее нами предложена и экспериментально подтверждена гипотеза об адсорбционном взаимодействии ЭТНФ с ПАВ и представлены данные гетерофазного взаимодействия наночастиц (Al2O3, MgAl2O4, TiCN и др.) с ПАВ примесями (S, Sn, Cu и др.) в расплавах на основе никеля и железа (см. лит. [1-2]). Механизм адсорбционного взаимодействия представили схематично следующим образом: при введении в жидкий металл экзогенных ЭТНФ на образовавшейся межфазной границе частица-расплав происходит перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхность наночастиц. В результате адсорбции, с учетом квазихимической теории строения расплавов, образуются структурные соединения - ансамбли Ме+(ЭТНФ-ПАВ). Благодаря градиенту ПАВ происходят процессы перемещения ансамблей в расплаве и их дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-(керамика, шлак, газ), т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ.

Настоящая работа является продолжением указанного цикла исследований и целью работы является исследование гетерофазного взаимодействия ЭТНФ ZrO2 с ПАВ (S и Sn) в модельных системах Ni-S и Ni-Sn и

изучение влияния размерных факторов на адсорбционное взаимодействие.

Рассчитали стандартную энергию Гиббса диссоциации ZrO2 в никеле [1], а значения ΔG° при 1873 К составили 337 700 Дж/моль. Анализ литературных данных по смачиваемости ZrO2 расплавами никеля показал, что значения угла смачиваемости Θ не однозначны: от 90° до 135° (1500 °C) [1], что, может быть обусловлено влиянием стабилизирующих добавок, примесей, условиями получения подложки, а также методами исследования. Рассмотрели вероятность удаления серы и олова из расплава в виде газовых компонентов [1] и показали очень малую вероятность удаления серы олова в газовую фазу в условиях эксперимента, что не могло оказать существенного влияния на изменения содержания ПАВ, что наблюдается в опытах без ввода наночастиц (см. ниже).

Наночастицы ZrO2 получали плазмохимическим методом [1], а удельная поверхность составила 19,14 м2/г. Средний размер частиц dcp.(БЭТ) составил 55 нм. Введение ЭТНФ в жидкий расплав реализовали в виде брикета композиционного материала, приготовленного из смеси порошков ЭТНФ ZrO2 и Ni. Приготовление смеси порошков Ni(97,5мас.%) + ZrO2(2,5 мас.%) осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере Ar в течение 1 часа. Модельные сплавы Ni-Sn выплавляли в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундизовом тигле (98%Al2O3) емкостью 46 мл. при pHe+10%H2=0,1 МПа с вводом в расплав никеля без нарушения герметичности Sn марки OBЧ-000 с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле.

Навеску модельного сплава помещали в корундизовый тигель и далее в вакуумную индукционную печь (ВИП), со специальным коническим индуктором. Методика плавки подробно описана ранее [2]. После установления равновесия с газовой фазой в жидкий металл вводили брикет композиционного материала (Ni+ЭTHФ ZrO2) с последующей изотермической выдержкой от 180 до 1200 с. в зависимости от опыта. Средняя температура опытов составляла 1623-1658 °С. Содержание ЭTHФ в расплаве составило 0,1 мас.%.

Всего провели 15 опытов с 6 типами сплавов, а результаты представили в виде зависимостей [ПАВ]= $f(\tau)$ и степени удаления α = (([ПАВ]исх-[ПАВ]кон)/[ПАВ]исх), отн. %. Анализ полученных результатов системы Ni-S (см. рис.1) в показал, что, во-первых, введение ЭТНФ ZrO2 при изотермической выдержке 180-720 с. привело к снижению содержания [S] и значения α S для системы составили 12-18 отн.%, что, с учетом термодинамического анализа, однозначно указывает на гетерофазное взаимодействие ЭТНФ ZrO2 с ПАВ и удаление ансамблей Ni+(ZrO2-S). Во-вторых, обработка данных временной зависимости методом наименьших квадратов при описании их полиноминальной функцией ([S]=0,0744-4,35·10-5 τ +4,86·10-8 τ 2) показала наличие экстремума при 360 с., что может служить доказательством возможных процессов адсорбции/десорбции серы на границах ZrO2-S. Наличие экстремума в концентрационной зависимости ([S]=0,0746-0,153·(%ZrO2)+0,615·(%ZrO2)2) может указывать на процессы агломерации ЭТНФ при увеличении их доли в расплаве.

Рассмотрение результатов системы Ni-Sn (см. рис.2) показало, что, во-первых, введение ЭТНФ ZrO2 при изотермической выдержке 180-1200 с. обеспечило снижение содержания [Sn] и значения lphaSn были равны 14-22 отн.%, что, с учетом термодинамического анализа, позволяет надежно считать существование гетерофазного взаимодействия ЭТНФ ZrO2 с ПАВ в расплаве Ni-Sn и удаление ансамблей Ni+(ZrO2-Sn). Вовторых, обработка данных временной зависимости методом наименьших квадратов при описании их полиноминальной функцией ([Sn]=0,0811-3,42·10-5т+1,86·10-8т2 для системы Ni-Sn(0,0840 мас.%) и [Sn]=0,0451-1,87·10-5т+1,06·10-8т2 для Ni-Sn(0,0460 мас.%)) показало наличие экстремума при 720-860 с., что может служить доказательством возможных процессов адсорбции/десорбции олова на границах ZrO2-Sn. Как И В случае системы Ni-S, экстремум концентрационной зависимости ([Sn]=0,0827-0,214·(%ZrO2)+0,763·(%ZrO2)2) также свидетельствует о возможных процессах агломерации. Сравнение полученных данных систем Ni-S и Ni-Sn позволяет заключить, что скорость адсорбционного взаимодействия ZrO2 с ПАВ зависит от поверхностно-активных свойств примеси и кинетики взаимодействия ЭТНФ с ПАВ.



Рис. 1. Зависимость содержания серы от длительности выдержки (а) и доли ЭТНФ (б) в расплаве Ni-S(0,0763 мас.%): 1 − опыты без введения ЭТНФ; 2 − Ni-S-ZrO₂(55 нм).



Рис. 2. Зависимость содержания олова от длительности выдержки (а,в) и доли ЭТНФ (б) в расплавах Ni-Sn(0,0840 мас.%) (a,б) и Ni-Sn(0,0460 мас.%) (в): 1 – опыты без введения ЭТНФ; 2 – Ni-Sn-ZrO₂(55 нм).

Провели теоретический анализ процесса удаления ансамблей из модельных расплавов, рассчитав скорость движения под влиянием сил адсорбционной природы. Расчет основан на предложенном и доказанном экспериментально [3] механизме диффузиофореза, т.е. движении микрочастиц в поле градиента концентраций, вызванный градиентом поверхностного натяжения. Выражение, описывающее составляющую скорости, имеет вид:

$$\nu_a = \frac{2r}{3\eta} \frac{\Gamma RT}{C} \frac{dC}{dx},\tag{1}$$

где г - размер частицы, м; Г- адсорбция, моль/м²; С - концентрация ПАВ, % мас., η - динамическая вязкость среды, H·c/м². Отметим, что указанный расчет имеет оценочный характер из-за неизвестного влияния межфазного взаимодействия ЭТНФ-расплав на процессы поведения наночастиц в жидких металлах. Скорость движения, обусловленная адсорбционными силами *v*_a равна 6,39·10⁻⁴; 3,28·10⁻⁴ и 9,21·10⁻⁵ м/с для систем Ni-S(0,0763%)-ZrO₂; Ni-Sn(0,0840%)-ZrO₂; и Ni-Sn(0,0460%)-ZrO₂, соответственно. Оценили гравитационную составляющую скорости, и значения *v*_f = 2,80·10⁻⁹ м/с. Сравнивая полученные скорости, видно, что, во-первых, при разнице на четыре порядка значений *v*_a и *и*, очевидна определяющая роль поверхностных явлений при перемещении наночастиц в расплаве. Во-вторых, разница значений υ_a при различных концентрациях [Sn] указывает на существенное влияние олова на скорость образования ансамблей Ni+(ZrO₂-Sn) и последующие процессы перемещения ансамблей в расплаве, и их удаления под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз металл-газ, металл-огнеупор, металл-шлак.

Таким образом, показали возможность удаления ПАВ примесей из модельных расплавов никеля по адсорбционному способу удаления ПАВ, что позволит в дальнейшем рассмотреть новые элементы технологии рафинирования сложнолегированных сталей и сплавов от примесей цветных металлов, проявляющих поверхностно-активные свойства.

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

- 1. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. // Металлы. 2016. №6. с. 44-51.
- Анучкин. С.Н. Бурцев В.Т. Самохин А.В. Серов Г.В. // Физика и химия обработки материалов. 2009. №6. – с. 78-85.
- 3. Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия, 1984. 152 с.

СОЗДАНИЕ ФЕРМЕНТНЫХ НАНОПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ HIS6-OPH ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ АНТИБИОТИКОВ

CREATION OF HIS - OPH BASED ENZYME NANOMEDICINES FOR INCREASING OF ANTIBIOTICS ACTION EFFICIENCY

Асланлы А.Г., Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., Лягин И.В., Ефременко Е.Н. Aslanli A.G., Maslova O.V., Senko O.V., Stepanov N.A., Lyagin I.V., Efremenko E.N^{*}. *Russia, Lomonosov Moscow State University *E-mail: elena_efremenko@list.ru*

Во многих Грамм-отрицательных бактериях в качестве молекул-индукторов «кворумного ответа» выступают N-ацилгомосеринлактоны (АГЛ), провоцирующие увеличение резистентности клеток к антибиотикам. Следовательно, одним из путей решения данной проблемы, может быть комбинирование антибиотиков с ферментами, которые обладают лактоназной активностью, т.е. гидролизуют молекулы АГЛ.

Одним из таких ферментов является гексагистинсодержащая органофосфатгидролаза (His₆-OPH). Известно, что фермент His₆-OPH обладает высокой каталитической активностью в процессах гидролиза ряда фосфорорганических соединений. Также, было показано, что фермент His₆-OPH проявляет лактоназную активность в отношении ряда молекул АГЛ.

Раннее, были исследованы каталитические характеристики фермента His₆-OPH в присутствии различных антибиотиков и показано, что последние не оказывают значительного ингибирующего действия на фермент His₆-OPH, и их ингибирующие концентрации не превышают минимальных ингибирующих концентраций антибиотиков, применяемых в отношении клеток Грамм-отрицательных бактерий. Также было установлено, что комбинирование фермента His₆-OPH и β-лактамных антибиотиков приводит к стабилизации His₆-OPH. Эти результаты были подтверждены методом молекулярного докинга.

Для расширения спектра применяемых в комбинации с His₆-OPH антибиотиков, был использован тот же метод компьютерного моделирование, что и в отношении ампициллина, гентамицина, канамицина и рифампицина. Было показано, антибиотики имипенем, меропенем и цефалоспорин незначительно перекрывают активный центр фермента, позволяя ему проявлять высокую гидролитическую активность. Поэтому они могут далее рассматриваться в качестве партнеров данного фермента при получении комбинированных антибиотических препаратов.

In many Gram-negative bacteria N-acyl-L-homoserine lactones (AHLs) function as "quorum sensing" signaling molecules, inducing the development of resistance towards the effects of antibiotics. Therefore, one of the ways to solve this problem can be combining antibiotics with enzymes that have lactonase activity, i.e. hydrolyze the molecules of AHLs.

One of such enzyme is the hexahistidine containing organophosphorous hydrolase His₆-OPH. It is known that the enzyme His₆-OPH has a high catalytic activity in hydrolysis of a number of organophosphorus compounds. It has also been shown that the enzyme His₆-OPH exhibits lactonase activity against a number of molecules of AHLs.

Early, the catalytic characteristics of the His6-OPH enzyme in the presence of various antibiotics were investigated and it was shown that the latter do not exhibit a significant inhibitory effect on the His6-OPH and their inhibitory concentrations do not exceed the minimum inhibitory concentrations of antibiotics used for cells of Gram-negative bacteria. It has also been found that combining the enzyme His6-OPH and β -lactam antibiotics results in the stabilization of His6-OPH. These results were confirmed by molecular docking.

To expand the spectrum of antibiotics used in combination with His₆-OPH, the same method of computer modeling as for ampicillin, gentamicin, kanamycin and rifampicin was used. It has been shown, that the antibiotics imipenem, meropenem and cephalosporin slightly overlap the active center of the enzyme, allowing it to show high hydrolytic activity. Therefore, they can be further considered as partners of this enzyme in the preparation of

combined antibiotic drugs.

Во многих Грамм-отрицательных бактериях в качестве молекул-индукторов «кворумного ответа» выступают N-ацилгомосеринлактоны (АГЛ), провоцирующие увеличение резистентности клеток к антибиотикам. Следовательно, одним из путей решения данной проблемы, может быть комбинирование антибиотиков с ферментами, которые обладают лактоназной активностью, т.е. гидролизуют молекулы АГЛ.

Одним из таких ферментов является гексагистинсодержащая органофосфатгидролаза (His₆-OPH). Известно, что фермент His₆-OPH обладает высокой каталитической активностью в процессах гидролиза ряда фосфорорганических соединений. Также, было показано, что фермент His₆-OPH проявляет лактоназную активность в отношении ряда молекул АГЛ.

Раннее, были исследованы каталитические характеристики фермента His₆-OPH в присутствии различных антибиотиков и показано, что последние не оказывают значительного ингибирующего действия на фермент His₆-OPH, и их ингибирующие концентрации не превышают минимальных ингибирующих концентраций антибиотиков, применяемых в отношении клеток Грамм-отрицательных бактерий. Также было установлено, что комбинирование фермента His₆-OPH и β-лактамных антибиотиков приводит к стабилизации His₆-OPH. Эти результаты были подтверждены методом молекулярного докинга.

Для расширения спектра применяемых в комбинации с His₆-OPH антибиотиков, был использован тот же метод компьютерного моделирование, что и в отношении ампициллина, гентамицина, канамицина и рифампицина. Было показано, антибиотики имипенем, меропенем и цефалоспорин незначительно перекрывают активный центр фермента, позволяя ему проявлять высокую гидролитическую активность. Поэтому они могут далее рассматриваться в качестве партнеров данного фермента при получении комбинированных антибиотических препаратов.

In many Gram-negative bacteria N-acyl-L-homoserine lactones (AHLs) function as "quorum sensing" signaling molecules, inducing the development of resistance towards the effects of antibiotics. Therefore, one of the ways to solve this problem can be combining antibiotics with enzymes that have lactonase activity, i.e. hydrolyze the molecules of AHLs.

One of such enzyme is the hexahistidine containing organophosphorous hydrolase His₆-OPH. It is known that the enzyme His₆-OPH has a high catalytic activity in hydrolysis of a number of organophosphorus compounds. It has also been shown that the enzyme His₆-OPH exhibits lactonase activity against a number of molecules of AHLs.

Early, the catalytic characteristics of the His6-OPH enzyme in the presence of various antibiotics were investigated and it was shown that the latter do not exhibit a significant inhibitory effect on the His₆-OPH and their inhibitory concentrations do not exceed the minimum inhibitory concentrations of antibiotics used for cells of Gram-negative bacteria. It has also been found that combining the enzyme His₆-OPH and β -lactam antibiotics results in the stabilization of His6-OPH. These results were confirmed by molecular docking.

To expand the spectrum of antibiotics used in combination with His₆-OPH, the same method of computer modeling as for ampicillin, gentamicin, kanamycin and rifampicin was used. It has been shown, that the antibiotics imipenem, meropenem and cephalosporin slightly overlap the active center of the enzyme, allowing it to show high hydrolytic activity. Therefore, they can be further considered as partners of this enzyme in the preparation of combined antibiotic drugs.

This work was supported by the Russian Science Foundation [Grant No.16-14-00061].

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СУЛЬФИД МЕДИ СU_XS: СИНТЕЗ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

NANOSTRUCTURED COPPER SULFIDE CU_xS: SYNTHESIS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION, PHASE CONPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE

Ахметшина Л.Ш.,¹ Ворох А.С.,² Кожевникова Н.С.² Akhmetshina L.Sh.,¹ Vorokh A.S.,² Kozhevnikova N.S.²

1 - Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина 2 - Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, kozhevnikova@ihim.uran.ru

Проведены синтезы нанокристаллического Cu_xS в водных растворах с использованием различных сульфидизирующих агентов: сульфида натрия Na_2S , тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и диамида тиоугольной кислоты N_2H_4CS . Для определения фазового состава и размера областей когерентного рассеяния (размера частиц) использован метод рентгеновской дифракции. Установлены условия образования наиболее чистых (99 масс.%) образцов нанокристаллических CuS и Cu₂S в водных растворах. На основании экспериментальных данных о равновесной концентрации катионов меди определена глубина протекания реакции образования твердой фазы в водных растворах для каждого из трех использованных сульфидизаторов ($Na_2S_2O_3$, N_2H_4CS , $Na_2S_2O_3$).

Syntheses of nanocrystalline Cu_xS in aqueous solutions were carried out using the variety of sulfidizing agents, such as sodium sulfide Na₂S, sodium thiosulfate Na₂S₂O₃, and thiourea N₂H₄CS. To determine the phase composition and size of the coherent scattering (particle size) regions, the X-ray diffraction method was used. The conditions for the formation of the most pure (99 mass%) samples of nanocrystalline CuS and Cu₂S in aqueous solutions were established. Based on the experimental data on the equilibrium concentration of copper cations, the depth of the chemical reaction of solid phase formation in aqueous solutions for each of the three used sulfidizers (Na₂S₂O₃, N₂H₄CS, Na₂S₂O₃) was determined.

В последние десятилетия наночастицы полупроводниковых сульфидов металлов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Сульфиды меди с различной стехиометрией Cu_xS являются важными полупроводниками *p*-типа, которые успешно применяются в качестве оптически активного материала в оптических фильтрах, литиевых аккумуляторах, газовых сенсорах, а также наночастицы Cu_xS предлагается использовать в качестве фотокатализаторов в реакциях окисления органических соединений, таких как метиленовый голубой, метиловый красный, метилоранж и др. [1]. В последние годы группы исследователей прогнозируют широкое использование наночастиц Cu_xS в качестве материалов с нелинейнооптическими свойствами третьего порядка [2] и в качестве эффективных оптических материалов для гетеропереходных солнечных элементов [3].

Тонкие нанокристаллические пленки Cu₂S могут использоваться в качестве твердых электролитов в технологии изготовления «атомных переключателей» [4, 5], принцип работы которых основан на обратимом формировании и удалении «мостика» из атомов металла (Ag или Cu) между слоем сульфида (Ag₂S или Cu₂S) и Pt. «Выступы» из нескольких атомов металла, например Cu, на поверхности пленки ионно-электронного проводника Cu₂S образуются при электрохимической реакции в твердой фазе (за счет туннельного тока).

Хорошо известно, что при уменьшении размера частиц до 100 нм и меньше практически всегда наблюдается резкое изменение многих свойств вещества. Причина такого резкого изменения свойств увеличение удельной поверхности при соответствующем возрастании свободной энергии. Однако, несмотря на значительный интерес к сульфиду меди, в литературе практически отсутствуют работы в области синтеза и изучения кристаллической структуры, морфологии и физических свойств этого соединения в нанокристаллическом состоянии. В этой связи, данная работа посвящена разработке технологии синтеза и изучению кристаллической структуры нанокристаллических сульфидов Cu_xS.

Сульфиды меди (I) Cu₂S и (II) Cu₅B нанокристаллическом состоянии были синтезированы методом химического осаждения из водных растворов. Химическое осаждение проводилось в трех различных системах: а) в водных щелочных растворах, содержащих комплексную соль Cu(NH₃)_n²⁺ или Cu(ЭДТА)²⁻ и диамид тиоугольной кислоты (тиомочевину) N₂H₄CS; б) в водных кислых растворах, содержащих катионы Cu²⁺ и тиосульфат натрия Na₂S₂O₃; в) в водных растворах, содержащих комплексную соль Cu(En)_n²⁺ или Cu(NH₃)_n²⁺ и сульфид натрия Na₂S. При введении сульфидизатора (Na₂S₂O₃, N₂H₄CS, Na₂S₂O₃) в раствор комплексной соли меди Cu(L)_n^{m+} начинается образование твердой фазы Cu_xS по схемам реакций:

a) $Cu(NH_3)_n^{2+} / Cu(\Im \Pi A)^2 + N_2H_4CS + OH^- \rightarrow Cu_xS\downarrow + nNH_3/\Im \Pi A^{4-}$,

б) Cu^{2+} + Na₂S₂O₃ + H⁺ \rightarrow Cu_xS↓,

B) $Cu(En)_n^{2+}/Cu(NH_3)_n^{2+} + Na_2S \rightarrow Cu_xS\downarrow + nEn/nNH_3.$

Для контроля глубины протекания реакции образования Cu_xS проводили элементный анализ водных растворов над образовавшимися осадками на содержание катионов меди методом атомной абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на атомно-абсорбционном спектрометре PerkinElmer (CША). Фазовый состав, кристаллическую структуру и размер областей когерентного рассеяния (размер частиц) полученных образцов Cu_xS изучали методом рентгеновской дифракции на автоматическом дифрактометре STADI-P (STOE, Германия) с излучением Cu *K*_α (λ =1.5406 Å), шагом по углу 2 ϑ равном 0.03° и различным временем выдержки в точке (от 5 до 25 секунд). При выборе оптимального времени экспозиции учитывали такие факторы как достаточная для фазового анализа интенсивность, высокое соотношение сигнал-шум, сравнительно малая длительность съемки. Анализ дифракционных картин проведен путем полнопрофильного описания дифракционной кривой с помощью пакета Multi-peak Fit 2 в рамках ПО IgorPro 6.1. Фазовый состав образцов оценивался по парциальной интенсивности рефлексов отдельных фаз.

Рентгенофазовый анализ показал, что наиболее чистые образцы нанокристаллического сульфида меди (II) CuS (99 масс.%) были получены при использовании En, NH₃ и ЭДТА в качестве комплексующих агентов и Na₂S и N₂H₄CS в качестве сульфидизаторов. Размер областей когерентного рассеяния (размер частиц) CuS составил от 7 до 17 нм. Нанокристаллический сульфид меди (I) Cu₂S получен в водных растворах, содержащих амминные комплексы катионов меди (II) с использованием в качестве осадителя Na₂S. Размер частиц Cu₂S составил 11 нм.

На основании экспериментальных данных о равновесной концентрации катионов меди определена глубина протекания реакции образования твердой фазы в водных растворах для каждого из трех использованных сульфидизаторов (Na₂S₂O₃, N₂H₄CS, Na₂S₂O₃). Степень превращения Cu²⁺ в твердую фазу сульфида лежит в пределах от 0.575 до 0.998. (Степень превращения – отношение количества молей *i*-го вещества, вступившего в реакцию, к исходному числу молей этого вещества.) В дальнейшем планируется исследовать морфологию частиц в полученных образцах CuS и Cu₂S методом сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ (№ 16-03-00566) и проекта УрО РАН (№15-6-3-20).

- M. Pal, N.R. Mathews, E. Sanchez-Mora, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew // J. Nanopart. Res. 17 (2015) 301.
- 5. V. I. Klimov, P. H. Bolivar, H. Kurz, V. A. Karavankill // Superlattices and Microstructure 20 (1996) 395.
- 6. Y. Lou, A. C. S. Samia, J. Cowen, K. Banger, X. Chen, H. Lee, C. Burda // Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 1091.
- 7. K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono // Nature 433 (2005) 47.
- 8. T. Tamura, T. Hasegawa, K. Terabe, T. Nakayama, T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, S. Hosaka, M. Aono //

J. of Physics: Conference Series 61 (2007) 1157.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON IRON

Батракова М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. Batrakova M. K., Shkolin A. V., Fomkin A. A., Tsivadze A. Yu. Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: batrakovamk@mail.ru

Сольвотермальным методом с использованием соли железа, органических ароматических кислот и органического растворителя N'N-диметилформамида, синтезированы металлорганические каркасные структуры Fe-BTC, Fe-BDC и Fe-BDC(NH₂). На основе экспериментальных изотерм адсорбции азота при 77К, рассчитаны их структурно-энергетические характеристики по методу БЭТ и теории объемного заполнения микропор Дубинина. Средний эффективный диаметр микропор образцов составляет от 0,77 до 0,79 нм. Все полученные образцы обладают высокой стандартной характеристической энергией адсорбции ~15кДж/моль, что может способствовать проявлению высокой селективности, особенно при адсорбции полярных веществ.

The organometallic framework structures Fe-BTC, Fe-BDC, and Fe-BDC (NH₂) have been synthesized using a saltothermal method using an iron salt, organic aromatic acids, and an organic solvent of N'Ndimethylformamide. Based on the experimental isotherms of nitrogen adsorption at 77K, their structural and energy characteristics by the BET method and the theory of bulk filling of Dubinin micropores are calculated. The average effective diameter of micropore samples is from 0,77 to 0,79 nm. All the samples obtained have a high standard characteristic adsorption energy of ~ 15 kJ/mol, which can contribute to the manifestation of high selectivity, especially when adsorbing polar substances.

В течение последних лет активно изучается новый класс пористых материалов – металлоорганические каркасные структуры (MOF-структуры), синтезированные в конце прошлого века^[1]. MOF-структурысостоят из ионов металлов или металлсодержащих кластеров (обычно обозначаемых, как вторичные строительные блоки), связанных полиорганическими лигандами для образования трехмерных сетей.

Большинство МОF включают двухвалентные катионы (например, Zn (II), Cu (II), Co (II) и Cd (II)), которые уступают в прочности связи металл-лиганд катионам с более высокими значениями валентности, таким как Fe (III), Al (III), Ln (III), и Ti (IV)^[2]. Самыми распространенными лигандами являются органические ароматические кислоты.

Поэтому в работе, на основе известной методики^[3] с некоторой модификацией, были синтезированы образцы MOF составов: Fe-BTC, Fe-BDC и Fe-BDC(NH₂). Органические кислоты H₃BTC - 1,3,5бензолтрикарбоновая кислота (тримезиновая), H₂BDC - 1,4-бензолдикарбоновая кислота (терефталевая), H₂BDC(NH₂) - 2-амино-1,4-бензолдикарбоновая кислота (аминотерефталевая), индивидуально каждую, и соль железа растворяли в органическом растворителе. В качестве растворителя использовали N'Nдиметилформамид. Раствор органической ароматической кислоты по каплям приливали к раствору соли железа. Синтез вели при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с периодическим нагревом. Образующийся золь коричневого цвета помещали в аналитический автоклав с фторопластовым стаканчиком. Синтез вели при температурах 130-150 °C в течение нескольких дней. Образующиеся осадки отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования, многократно промывая горячим растворителем N'N-диметилформамидом. Образцы сушили при комнатной температуре в течение трех дней, а затем в сушильном шкафу при температурах 130-150 °C в течение суток. Структурно-энергетические характеристики полученных образцов определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К, с использованием Теории объемного заполнения микропор уравнения БЭТ. В результате проведенного анализа, для синтезированных образцов МОF определили структурно-энергетические характеристики (Табл. 1).

Характеристики	Fe-BTC	Fe-BDC	Fe-BDC(NH ₂)
Удельная площадь поверхности $\mathcal{S}_{\scriptscriptstyle \mathcal{B}\mathcal{T}}$, м²/г	1006,70	1427,00	881,40
Удельный объём микропор <i>W</i> a, см³/г	0,45	0,55	0,34
Стандартный эффективный радиус микропор по бензолу <i>х</i> о, нм	0,77	0,78	0,79
Предельная величина адсорбции азота в микропорах <i>а</i> о, ммоль/г	12,87	15,82	9,69
Характеристическая энергия адсорбции азота <i>E</i> , кДж/моль	5,11	5,10	5,00
Стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола <i>Е</i> о, кДж/моль	15,49	15,47	15,16

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики полученных образцов.

В результате проведенного анализа структурно-энергетических характеристик полученных образцов было установлено, что наибольшую удельную поверхность имеет образец Fe-BDC. Наименьшей поверхностью обладает образец Fe-BDC(NH₂), вероятно из-за того, что группа -NH₂ при сборке структуры MOF занимает место в каркасе, перекрывая доступ молекул азота в поры, тем самым мешая адсорбции газа. Наименьшее значение объема микропор также подтверждает, что в образец Fe-BDC(NH₂) многие микропоры перекрываются аминогруппой. Образец Fe-BDC, показал наибольшие значения удельной поверхности и объема микропор по сравнению с образцом Fe-BTC. В синтезе Fe-BDC была использована двухосновная кислота, а в синтезе Fe-BTC трехосновная. При получении структуры MOF каркас собирается в соответствии с зарядом исходного металла (Fe³⁺) и зарядом лиганда (BDC²⁻ или BTC³). Fe-BDC собирается в соотношении 2:3, а Fe-BTC в соотношении 1:1, поэтому образующаяся структура в первом случае более лабильна и имеет множество различных полостей внутри каркаса, а во втором случае каркас обладает большей жесткостью и имеет более однородные полости. За счет более рыхлой структуры и неоднородного строения каркаса в первом случае и возрастает удельная поверхность образца.

Значения среднего эффективного радиуса микропор образцов находятся в области от 0,77 до 0,79 нм. Все полученные образцы обладают высокой характеристической энергией адсорбции, что свидетельствует о высокой теплоте адсорбции и селективности, особенно при адсорбции полярных веществ.

- 1. M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M.O'Keefi, O.M. Yaghi, Science 295 (2002) 469-473.
- 2. Howarth J., Liu Y., Li P., Li Z., Wang T. C., Hupp J. T., Farha O. K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks Ashlee (Reviews). Nature reviews materials, article number: 15018. Published online 9 Feb 2016.
- 3. David J. Tranchemontagne, Joseph R. Hunt, Omar M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, Tetrahedron, 64 (2008).

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ОБРАБОТКИ FORMATION OF COMPOSITE STRUCTURE OF AMORPHOUS ALLOY AFTER TREATMENT OF DIFFERENT TYPES

Бахтеева Н.Д., Тодорова Е. В.

Bakhteeva N.D., Todorova E.V.

Россия, Институт металлургии и материаловедения РАН, nbach@imet.ac.ru

The dependence of structure and microhardness of aluminium amorphous alloy were investigated and determined on samples after deformation, heat treatment and irradiation with fast carbon ions.

В сплаве Al₈₅Ni₇Fe₄La₄ в зависимости от технологии обработки сформированы различные типы структуры. Аморфная структура в образцах в виде лент толщиной 25 мкм и шириной 1 мм получена после высокоскоростной закалки методом спинингования со скоростью 10⁶ K/c. Структура аморфных лент является метастабильной, и любые высокоэнергетичные воздействия (термообработка, пластическая деформация, облучение заряженными частицами, лазером и пр.) могут приводить к существенным структурным изменениям. Аморфные ленты сплава Al₈₅Ni₇Fe₄La₄ обрабатывали по следующим схемам: 1) отжиг проводили при температурах от 150 до 400 °C с интервалом 50 °C и выдержкой 15 и 30 минут при каждой температуре с последующим охлаждением на воздухе; 2) интенсивную пластическую деформацию (ИПД) осуществляли при комнатной температуре в камере Бриджмена при гидростатическом давлении 8 ГПа и угле поворота подвижной наковальни ф=360°×n (где n=1, 3, 6); 3) облучали ионами углерода ¹²C⁺³ с энергией 38 МэВ флюенсом F=5·10¹⁶ част/см².

Комплексные исследования структуры аморфного сплавов в исходном состоянии и после различных видок обработок с использованием современных методик высокоразрешающей (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМ), рентгенофазового анализа позволили получить экспериментальные результаты по структурной и фазовой аттестации сплавов.

Сплав в аморфном состоянии имеет однофазную структуру с высокой степенью пересыщения по легирующим элементам Ni, Fe, La, для которой характерно наличие гало на рентгенограммах и электронограммах. Микротвердость аморфной ленты составляет величину 405 HV.

Изотермический отжиг лент приводит к потере устойчивости аморфного состояния: при температурах 250 °С и выше в сплаве развивается кристаллизация с образованием кристаллического алюминия и интерметаллидных фаз на основе Al–Ni, Al–Fe, Al–La. Общая закономерность развития кристаллизации при отжиге сплавов системы Al₈₅Fe_xNi_yLa_z (где x=1÷4 ат.%, y=7÷9 ат.%, z=4÷5 ат.%) отражена в работе [1]. При повышении температуры отжига от 250 ° до 400 °C количество кристаллической составляющей в сплавах растет. На рентгеновских дифрактограммах при этом появляется большое количество пиков интенсивности, полученных отражением от различных интерметаллидных фаз, а на электронно-микроскопических дифракциях формируются кольца с большим количеством рефлексов. Фазовый состав сплава при 400 °С включает кристаллический твердый раствор алюминия с размером зерен порядка 100 нм и большое число интерметаллидов (Al₁₁La₃, AlNi₃, Al₁₃Fe₄, Al₃Ni₂, Al₃Ni, Al₉Fe_{2-x}Ni_x, Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa, Al₅Fe₂), что обусловлено многокомпонентным легированием сплава. Процессы релаксации и кристаллизации, развивающиеся при отжиге, находят свое отражение в значениях такого структурно-чувствительного свойства, как микротвердость, которая для аморфных сплавов является важным показателем сопротивления материала пластическим деформациям. По мере повышения температуры отжига микротвердость сначала снижается на 10-15 %, а затем при достижении температур, соответствующих началу кристаллизации, повышается и достигает значений 509 HV. Закономерность изменения микротвердости не зависит от времени выдержки. Высокая твердость интерметаллидных фаз определяет значительный прирост твердости сплава в процессе отжига.

В сплавах после ИПД, как показал рентгеноструктурный анализ, формируется многофазная аморфно-

нанокристалиическая структура, в состав которой входят алюминий в кристаллическом и аморфном состояниях и наноразмерные интерметаллиды: (Al₁₃Fe₄, Al₃Ni₂, Al₃Ni, Al₉Fe_{2-x}Ni_x, Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa). Методом микрорентгеноспектрального анализа в структуре при этом обнаружено сопровождающее кристаллизацию расслоение по типу спинодального распада на две аморфные составляющие и нанокристаллизация в одной из них, обогащенной никелем и в незначительной степени лантаном. Высокоразрешающая электронная микроскопия показала, что после ИПД формируется аморфно-нанокристаллическая фрагментированная структура типа «ожерелья» с размером фрагментов 10...20 нм, для которой характерно сохранение аморфной составляющей в центре фрагментов и формирование нанокристаллической оторочки с размером зерен 3-6 нм в пограничных областях [2]. По мере увеличения степени деформации объемная доля наноразмерных кристаллических фаз несколько увеличивается без заметного изменения фазового состава и размеров нанокристаллов. Кристаллизация не завершается во всем исследованном интервале параметров деформирования. Закономерности формирования структуры после ИПД подробно рассмотрены в работе [1]. Значение микротвердости при ИПД с ф=(360°×3)×2 достигает величины 706 HV.

Заметные изменения в структуре аморфного сплава обнаружены после облучения ионами углерода ¹²С⁺³ с энергией E=38 МэВ и флюенсом F=5·10¹⁶ ион/см². После указанной трехчасовой обработки на рентгеновской дифрактограмме наблюдали множественные узкие брегговские рефлексы, характерные для поликристаллического состояния. Такое изменение дифрактограммы обусловлено развитием многофазной нанокристаллизации в исходно аморфной однофазной структуре. Установлено, что в сплаве после облучения кристаллизация протекает с образованием твердого раствора ГЦК – Al, интерметаллидов Al₁₁La₃, Al₃(Ni, Fe), Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa. Методом ПРЭМ также установлено, что в сплаве формируется многофазная аморфнонанокристаллическая структура с размером зерен 10-20 нм. Детальное изучение структуры этого образца методом ПЭМ высокого разрешения подтверждает данные о кристаллизации аморфного сплава. На ПЭМ изображениях наблюдали как зерна ГЦК-Al, так и интерметаллиды. Развитие нанокристаллизации сопровождается существенным повышением микротвердости до величины 683 HV. Такой рост твердости облученного образца обусловлен, как и в случае нанокристаллизации при отжиге и ИПД, высоким содержанием интерметаллидов повышенной прочности и наноразмерными зернами кристаллического алюминия.

Таким образом показано, что описанные выше виды обработок приводят к многофазной нанокристаллизации исходного аморфного термодинамически нестабильного сплава. Установлено, что наиболее перспективным способом создания аморфно-нанокристаллического композита с повышенными прочностными характеристиками в аморфном сплаве Al₈₅Ni₇Fe₄La₄ является интенсивная пластическая деформация сдвигом под давлением, в результате которой значения твердости достигают максимального значения

- 1. Бахтеева Н.Д. Нанокристаллизация аморфных сплавов на основе алюминия системы Al-Ni-Fe-La. Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 3-4. С. 66-76.
- 2. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Волков П.А. Васильев А.Л. Термическая стабильность алюминиевых аморфных сплавов системы Al-Ni-Fe-La. Металлы. 2012. № 3. С. 57-71.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕКСИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ INVESTIGATION MORPHOLOGY AND STRUCTURE CHARACTERISTICS OF POROUS SILICON NANOCONTUNEERS FOR LOCAL DRUG DELIVERY APLICATION

Белорус А.О.¹, Леньшин А.С.²

Belorus A.O.¹, Lenshin A.S.²

1 - Российская Федерация, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 2 - Российская Федерация, Воронежский Государственный Университет (ВГУ)

E-mail: lmop_92@mail.ru

В работе были получены серии образцов пористого кремния методом электрохимического травления при различных технологических параметрах. Структурная диагностика и исследование оптических свойств полученных образцов были проведены методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и UVспектроскопии. В работе были определены размеры полученных нанокристаллов в слоях и порошках пористого кремния, которые в зависимости от технологических параметров и методов постобработки соответствовали 8, 16, 24, 30-45 нм. По спектрам поглощения были определены возможные прямые переходы зона-зона в областях ~ 1.8- 2 эВ для более тяжелых фракций нанопорошков мезо и макропористого кремния и 2.3-2.5 эВ для более легких порошков.

In the paper, porous silicon samples was obtained by electrochemical etching at various technological parameters. Structural diagnostics and investigation optical properties of the obtained samples were realized by X-ray diffraction, electron microscopy and UV spectroscopy. In the paper, the sizes of obtained nanocrystals at layers and powders of porous silicon which depending on technological parameters and post-processing methods were determined. Dimensions were 8, 16, 24, 30-45 nm respectively. From the absorption spectra, were determined possible direct band-band transitions in the energy fields ~ 1.8-2 eV for heavier fractions of meso and macroporous silicon nanopowders and 2.3-2.5 eV for lighter fractions.

Одним из перспективных материалов на сегодняшний день в области систем доставки лекарственных препаратов (СДЛ) является пористый кремний (por-Si). Наноконтейнеры на основе por-Si обладают такими привлекательными свойствами, как стабильность, способность к высокой загрузке благодаря большому объему пор и площади поверхности, высокой биосовместимостью и возможностью пролонгированного высвобождения одного, двух и более лекарственных препаратов с различными физико-химическими свойствами. Тем не менее, для обеспечения заргузки и закрепления полезных перпаратов в поры матрицносителей на основе por-Si необходимы сведения о его внутренней структуре, морфологии и химии поверхности используемой системы во взаимосвязи с технологическими условиями получения. Определение размеров и формы частиц и пор так же явлется важной задачей для применений данных СДЛ in vivo, поскольку ожидается, что эти характеристики будут влиять на биодоступность, биораспределение частиц и их характер взаимодействия с клетками тканей организма [1-5]. Необходимы сответствующие методы исследования для контроля свойств поверхности пористого кремния и исследования механизмов взаимодействия с различными веществами (условия адсорбции / десорбции, селективность, введение одной или нескольких молекул лекарств и т.д.) [5-13].

В работе серии образцов пористого кремния были получены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния [14]. В качестве электролита для травления использовались спиртовой раствор плавиковой кислоты и раствор диметилформамида [15]. Структурная диагностика полученных образцов была проведена методами рентгеновской дифракции, с использованием

дифрактометра ДРОН 4-07. Исследования качества поверхности структуры были выполнены на электронном микроскопе Libra 120 CarlZeiss. Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 190–900 нм методом UV-спектроскопии, с помощью прибора LAMBDA 650 PerkinElmer. Спектры пропускания-отражения исследованных образцов были получены при угле падения электромагнитного излучения 67 град. Порошки пористого кремния были получены из образцов мезо- и макропористого механическим отделением пористого слоя и дроблением в ультразвуковой ванне с последующим центрифугированием на легкую и тяжелую фракции.

Дифракция образцов пористого кремния показала, что в результате травления монокристаллических пластин (100) происходит частичное разупорядочение пористого слоя и появление кристалликов с ориентацией (111), (220), (311). В пористом слое с более крупными порами той же толщины наблюдается разупорядочение по тем же кристаллографическим направлениям, но в другом соотношении по интенсивности пиков между собой. При этом в целом разупорядочение слоя тем меньше, чем крупнее поры. Используя экспериментальные данные, были определены размеры кристаллов кремния в пористом слое в соответствии с формулой Шеррера. Согласно этим расчетам размеры разупорядоченных в результате травления кристаллов кремния в пористом находятся в пределах 30-45 нм в зависимости от технологии, при этом параметр решетки этих кристаллов с учетом погрешности прибора соответствует параметру решетки кристаллив с диапазоне 30-45 нм, так и более мелкие, с кратными исходным размерами ~ 8, 16, 24 нм.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в порошках, с использованием возможностей программы OPUSBruker и учетом формулы Ламберта-Бугера мы перестроили спектры пропускания-отражения в спектры поглощения. Графический анализ зависимостей (D·hv)² от энергии квантов позволил выявить отдельные участки, с линейной зависимостью. Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволяет определить энергию прямых переходов, характерных для образцов. Были определены возможные прямые переходы зона-зона в областях ~ 1.8- 2 эВ для более тяжелых фракций нанопорошков мезо и макропористого кремния и 2.3-2.5 эВ для более легких порошков. Полученные результаты соответствуют известным данным о ширине запрещенной зоны пористого кремния. Полоса ФЛ порошков пористого кремния также проявляется в данном энергетическом диапазоне с пиком 550-700 эВ в зависимости от технологии получения.

Работа была выполнена за счет средств мероприятия 5.1.2 "Повышение публикационной активности научных и научно-педагогических работников" Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

- Spivak Yu.M., Myakin S.V., Moshnikov V.A., Panov M.F., Belorus A.O., Bobkov A.A., SURFACE FUNCTIONALITY FEATURES OF POROUS SILICON PREPARED AND TREATED IN DIFFERENT CONDITIONS, Journal of Nanomaterials. 2016. T. 2016. C. 2629582;
- Spivak Yu.M., Belorus A.O., Somov P.A., Tulenin S.S., Bespalova K.A., Moshnikov V. A., POROUS SILICON NANOPARTICLES FOR TARGET DRAG DELIVERY: STRUCTURE AND MORPHOLOGY, Journal of Physics: Conference Series, Issue 643, P 012022, 2015;
- Moshnikov V.A., Gracheva I., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkov M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik J.M.POROUS SILICON WITH EMBEDDED METAL OXIDES FOR GAS SENSING APPLICATIONS, Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. T. 358. № 3. C. 590-595;
- Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Seredin P.V., Spivak Y.M., Moshnikov V.A., XANES AND IR SPECTROSCOPY STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION OF POROUS SILICON ON N- AND P-TYPE SUBSTRATES, Semiconductors. 2011. T. 45. № 9. C. 1183-1188. ;
- 5. Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A.INVESTIGATIONS OF NANOREACTORS ON THE

BASIS OF P-TYPE POROUS SILICON: ELECTRON STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION, Materials Chemistry and Physics. 2012. T. 135. № 2-3. C. 293-297.;

- 6. Белорус А.О., Спивак Ю.М., Мошников В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В книге: Новые материалы Сборник материалов. 2016. С. 173-175.
- 7. Агейкин А.В., Белорус А.О., Пронин И.А., Тычков А.Ю. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ СУЩЕСТВУЮЩИМ СИНТЕТИЧЕСКИМ СОСУДИСТЫМ ПРОТЕЗАМ В книге: Новые материалы Сборник материалов. 2016. С. 166-167.
- Белорус А.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПОРОШКОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ "РАСТЕКАЮЩЕЙСЯ КАПЛИ" В сборнике: СОВРЕМЕННАЯ НАУКА: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД Сборник статей Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор: Сукиасян А.А. 2015. С. 3-10.
- 9. Belorus A.O., Bespalova K., Bobkov A.A., Permyakov N.V. POROUS SILICON NANOPARTICLES FOR TARGET DRUG DELIVERY B сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences 2015. C. 31-36.
- 10. Беспалова К.А., Белорус А.О., Шайдаров Л.В., Третьяков А.В. INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ETCH PROCESS UPON THE MORPHOLOGY OF THE POROUS SILICON PARTICLES Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2015. Т. 7. С. 10-13.
- 11. Белорус А.О., Мараева Е.В., Спивак Ю.М. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2015. Т. 2. С. 11-14.
- 12. Спивак Ю.М., Белорус А.О., Селезнев Б.И., Мошников В.А. МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. 2015. № 8 (91). С. 77-80.
- 13. Стебко Д.С., Белорус А.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ АЗОТА В сборнике: ЭВОЛЮЦИЯ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ сборник статей Международной научно-практической конференции: в 3-х частях. Ответственный редактор: Сукиасян Асатур Альбертович. 2016. С. 94-100.
- 14. Белорус А.О., Пермяков Н.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ патент на полезную модель RUS 167518 30.12.2015
- 15. Белорус А.О., Букина Я.В., Пастухов А.И., Спивак Ю.М. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2016. Т. 16. № 2. С. 198-200.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГРАФЕНА THE INFLUENCE OF THE STRUCTURAL INHOMOGENEITIES ON THE HEAT CAPACITY OF GRAPHENE

Белослудцева А.А.¹, Баркалов Л.Д.¹, Бобенко Н.Г.^{2,3}, Пономарев А.Н.^{2,3}, Егорушкин В.Е.², Мельникова Н.В.⁴ Belosludtseva A.A.¹, Barkalov L.D.¹, Bobenko N.G.²³, Ponomarev A.N.²³, Egorushkin V.E.², Melnikova N.V.⁴

1 - Россия, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

2 - Россия, г. Томск, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

3 - Россия, Томский политехнический университет,

4 - Россия, Томский государственный университет

ann.bell0301@gmail.com

Графен и материалы на его основе активно исследуются в современном материаловедении. Экспериментальные исследования показали, что поверхность графена содержит много дефектов, которые образуют упорядоченные структуры различных конфигураций. В настоящей работе была создана программа, позволяющая рассчитывать параметры ближнего порядка при заданном типе дефекта структуры графена, а также проведено теоретическое исследование электронной теплоёмкости металлизированного эпитаксиального графена с примесями и структурными областями типа ближнего порядка.

Graphene and materials on its basis are investigated in modern materials science very actively. Experimental investigations have shown that graphene surface contains a lot of defects which form the ordered structures of different configurations. In this article, the program has been created that allows short-range order parameters are calculated for a given type of defect structure of graphene. A theoretical study of the electronic heat capacity of metallized epitaxial graphene with impurities and short-range structural regions was also carried out.

Ряд экспериментальных исследований [1-3] показали наличие структурных неоднородностей в эпитаксиальном графене. Исследователи [1-3] предполагают, что они оказывают влияние на низкотемпературные свойства данного материала, в том числе электросопротивление, плотность электронных состояний, теплопроводность, теплоемкость и т.д. Для качественного и количественного описания дефектности структуры графена был введен параметр ближнего порядка.

Существует ряд методик расчета параметров ближнего порядка для различных структур с автоматизированными или экспериментальными расчетами параметров ближнего порядка для двух- и трехмерных структур [4,5]. Однако, для метода, описанного в [6], который применяется в ряде практических работ [7,8], автоматизации расчетов до настоящего момента предложено не было.

Выражение для расчета параметров ближнего порядка в неупорядоченном твердом растворе для i-ой координационной сферы имеет вид [6]:

$$\alpha_i = 1 - \frac{N_i^{AB}}{Nc_i c_A c_B} \tag{1}$$

где N_i^{AB} – числа пар атомов A и B (где A и B – атомы двух сортов), находящихся на расстоянии r_i один от другого, $Nc_ic_Ac_B$ – числу пар атомов A и B, которые находились бы на этом расстоянии при полностью хаотическом их расположении по узлам решетки, N – общее число атомов, c_i – число узлов на \dot{r} ой координационной сфере, c_A и c_B – концентрация атомов сорта A и B)

Если ближайшими соседями являются разноименные атомы, то параметр ближнего порядка имеет положительное значение ($\alpha_i > 0$) и отрицательное, если ближайшие соседи – атомы одного сорта ($\alpha_i < 0$).

Среднее значение параметра ближнего порядка, если в среднем окружающее каждую из областей

пространство можно считать неупорядоченным, будет равно:

$$\langle \alpha_i \rangle = \alpha_i \left[1 - \frac{\sum_k l_{kzp} c_{ikzp}}{c_i l} \right]$$
(2)

здесь α_i – параметр ближнего порядка внутри области, l – число томов в области, l_{kep} – число атомов *k*-типа на границе области, c_{ikep} – число \dot{F} х соседей *k*-го граничного атома, находящихся в «чужой» области.

В разработанной нами программе моделируется структура кристаллической решетки графена. Для удобства кристаллическая решетка задается двумя графами для первой и второй координационных сфер. Графы представлены в виде списков смежности и хранятся в текстовом файле. В списке смежности для первой координационной сферы каждой вершине графа соответствуют три другие ближайшие вершины. Список вершин для второй координационной сферы формируется из списка вершин для первой координационной сферы, за исключением атома, для которого этот список формируется. Все типы вершин хранится в булевом массиве, единица в котором соответствует итератору вершины типа В. Для расчета параметра ближнего порядка происходит выборка непересекающихся атомов, для которых рассчитывается параметр по формулам (1) и (2). Последним этапом работы программы является вывод результатов вычислений в консоль и сохранение результатов вычислений в текстовый файл. При моделировании атомы углерода считались сортом *А*, а различные примесные атомы сортом *В*.

Проведено моделирование двумерной структуры изолированного листа графена с экспериментально обнаруженными дефектами различных конфигураций [9], а также для областей упорядочения и разложения [8]. Полученные значения параметров ближнего порядка для разных типов дефектов приведены в таблице 1.

Виды дефектов:	< \alpha_1 >	< \alpha_2 >
Замещающий (одинарный)	0.46	-
Пиррольный (двойной)	0.5	0.16
Пиридиновый (тройной)	0.11	-
Упорядочение	- 0.17	-
Расслоение	-	0.61

Таблица 1 – Значения параметра ближнего порядка для разных типов дефектов.

По результатам полученных расчетов можно сделать вывод, что для различных конфигураций дефектов значение параметров ближнего порядка имеет разное значение. Для двух частных случаев расположения атомов другого сорта, как и предполагалось теоретически, значения при упорядочении—отрицательное, при расслоении – положительное. Практическое применение полученных результатов возможно при теоретических расчетах электронных низкотемпературных свойств эпитаксиального графена с областями ближнего порядка.

Расчет теплоемкости для металлизированного эпитаксиального графена с примесями и структурными областями типа ближнего порядка проводился методом температурных функций Грина с использованием полученных ранее в [8] выражений для времени релаксации.

Выражение для электронной теплоемкости графена, полученное нами аналогично тому, как было сделано в [7], приведено ниже:

$$C = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 k^2}{\hbar v_F^2} \bigg\{ v_0 T + \frac{1}{\tau_{np}} \bigg(5 \bigg(1 - \frac{1 - c}{N} \alpha \bigg) T + 2 \frac{1 - c}{N} \alpha \beta T^2 \bigg) \bigg\},$$
(3)

здесь v_F - скорость электронов на уровне Ферми, $v_0 = \frac{m}{2\pi\hbar^2}$ - плотность электронных состояний на уровне Ферми, $\tau_{np}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} c U_0^2 v_0$ - обратное время релаксации электронов на примеси, c - концентрация примеси, α - параметр ближнего порядка, N - количество атомов в ближнеупорядоченной области, $\beta = \pi \frac{R^2 m}{\hbar^2} k \cdot$

Теплоемкость (3) зависит от температуры, параметра ближнего порядка, размеров элементарной ячейки графена, концентрации инородных атомов. Основные линейные по температуре вклады определяются ПЭС бездефектного графена (первое слагаемое) и рассеянием электронов на примеси (второе слагаемое при α =0). Линейный вклад от рассеяния электронов на областях ближнего порядка незначительно увеличивает теплоёмкость в случае упорядочения и уменьшает при расслоении (~5%). Квадратичный - определяется величиной $\boldsymbol{6}$, зависящей от размера элементарной ячейки графена. Для элементарной ячейки с линейным размером, и квадратичный вклад практически отсутствует. Для графена, сформированного из суперячеек с $R \approx 2.5nm$, и данное слагаемое вносит значительный вклад в теплоемкость. В случае упорядочения квадратичный вклад уменьшает, а в случае расслоения увеличивает электронную теплоемкость.



Рис.1 – Температурные зависимости электронной теплоемкости для случаев упорядочения (a=-0,17) и расслоения (a=0,61). На вставке представлена теплоемкость углеродных наноматериалов [7].

Если параметр ближнего порядка α в (1) зависит от температуры так, что меняет знак, т.е. происходит переход расслоение-упорядочение, то на C(T) будет наблюдаться скачек при температуре перехода.

На рис.1 приведены температурные зависимости электронной теплоемкости для случаев упорядочения ($\alpha = -0.17$) и расслоения ($\alpha = 0.64$) Полученные зависимости подобны и близки по величине с рассчитанной фононной теплоемкостью и экспериментальными данными для одностенных углеродных нанотрубок (вставка из Рис.1). Т.е. электронная теплоемкость неидеального графена может быть определяющей в области температур до ~100К.

В рамках настоящего исследования была разработана программа для расчета параметров ближнего порядка для изолированного листа графена с дефектами и получено выражение для электронной теплоемкости графена с примесями и локальными областями ближнего порядка. Показано, что величину теплоемкости определяют линейные вклады от идеальной структуры и примесный. Квадратичный вклад от рассеяния на областях ближнего порядка определяется размерами элементарного трансляционного элемента структуры графена и может также существенно изменять температурное поведение теплоемкости для случаев упорядочения и расслоения. Сравнение значений рассчитанного электронного вклада и теоретических данных о фононной теплоемкости графена позволяют говорить о том, что электронная теплоемкость неидеального графена может быть определяющей в области температур до ~100К.

- Fong, K. Ch, Wollman, E. E., Ravi, H. (2013) Measurement of the Electronic Thermal Conductance Channels and Heat Capacity of Graphene at Low Temperature. Phys.Rev. no.3.;
- 2. Pop, E., Varshney, V., Roy, Ajit K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamental and applications.

Materials Research Society, no. 37, pp.1273-1281;

- 3. Alisultanov, Z.Z., Reis, M.S. (2016). Magneto-oscillations on specific heat of graphene monolayer. Phys. Lett. A., no. 380, pp. 470–474;
- 4. Мирзоев А.А., Новая методика моделирования структуры ближнего порядка бинарных неупорядоченных систем в рамках метода сильной связи / А.А.Мирзоев, Н.А. Смолин, Б.Р. Гельчинский // Известия Челябинского научного центра. 1998. № 2(2). С. 21-26;
- 5. Садовников С.И., Ближний порядок и парные корреляции в бинарном твердом растворе с квадратной решеткой / С.И. Садовников, А.А. Ремпель // Физика твердого тела. 2007. т. 49. № 8. С. 1470-1474;
- 6. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твёрдых растворах / М.: Наука, 1977. 256 с.;
- 7. Ponomarev, A. N., Egorushkin, V. E., Melnikova, N. V., Bobenko, N.G., (2015). On the low-temperature anomalies of specific heat in disordered carbon nanotubes. Physica E., no. 66, pp. 13-17;
- 8. Bobenko N.G., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N., Belosludtseva A.A., Barkalov L.D., Latyshev A.M., Istomina E.B., Bobenko A.V. Short-range order and electronic properties of epitaxial graphene. AIP Conf. Proc. 1783 (2016) 020016;
- 9. Pentsak, E. O., Kashin, A. S., Polynski, M. V., Kvashnina, K. O., Glatzel P., Ananikov, V. P. (2015) Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems. Chem. Sci. no. 6, pp. 3302-3313.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И CU(CH3COOH) 2.·H2O В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ STUDY OF POLYACRYLONITRILE AND COPPER ACETATE (CU(CH3COOH) 2. H2O) IN DIMETHYLFORMAMIDE USING ULTRAVIOLENT-VISIBLE SPECTROSCOPY

Бенджамин А.Э., Козлов В.В.

Benjamin A.E., Kozlov V.V. Russia, National University of Science and technology-MISiS, benjamin.ezeike@gmail.com Russia, TIPS RAS kozlov@ips.ac.ru

Polyacrylonitrile (PAN) in Dimethylformamide (DMF) is a popular solution for producing large variety of polymer products. This research paper precisely described the behaviors of PAN and Copper acetate (Cu (CH3COO) $2 \cdot H2O$) in DMF, all in controlled synthesis processes by using the Ultraviolent Visible spectroscopy. In this research paper PAN solution was mixed with Copper acetate (Cu (CH3COO) $2 \cdot H2O$) solution and the resulting solution was analyzed with Ultraviolent-visible spectroscopy. The results of the analysis were evaluated and discussed in the research. It was observed that the solution can be used to fabricate Gas sensors for detecting and monitoring gases such as ammonia and Nitrogen oxides, also this sensor can be used to monitor the by-product of most mechanical engines.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ МАРГАНЦА И ОЛОВА INVESTIGATION OF THE MOLECULAR COMPOSITION OF NANOSCALE FILMS OF PHTHALOCYANINE OF MANGANESE AND

TIN

Березов¹ А.В., Туриев² А.М.

Berezov A.V., Turiev A.M.

1 - Россия, Владикавказкий Институт управления, Владикавказ, BerArtVlad@mail.RU 2 - Россия, Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ

Методами лазерно-десорбционной масс-спектрометрии исследованы наноразмерные пленки органических материалов (MnPc, SnOPc). Установлены пороги появления десорбции газовых молекул (H₂O, CO, CO₂) и компонент материала подложки с поверхности пленок под действием лазерного излучения различных длин волн.

Nano-films of organic materials (MnPc, SnOPc) were investigated by the methods of laser-desorption mass spectrometry. Thresholds for the appearance of desorption of gas molecules (H₂O, CO, CO₂) and components of the substrate material from the surface of the films under laser radiation of different wavelengths were defined.

Интерес к лазерной обработке органических полупроводниковых пленок связан с поиском новых композиционных материалов для использования их в приборах опто-, микро- и наноэлектроники [1]. Под действием лазерного излучения происходит фрагментация органических пленок и десорбция фрагментов с поверхности [2]. Масс-спектры десорбированных фрагментов содержат информацию о молекулярном составе исследуемых образцов. Молекулярный состав в частности, определяет спектральную зависимость люминесценции органических пленок.

Десорбция проводилась излучением одного из 2-х гармоник Nd³⁺:YAG лазера с длиной волны 532 нм или 1064 нм и длительностью импульса 10 нс, при плотности энергии в импульсе 0.2-24 мДж/см². В качестве образцов использовались пленки MnPc и SnOPc, вакуумно-осажденные на грань (100) арсенида галлия.

Исследования процессов лазерной десорбции с поверхности пленок органических полупроводников проводились в режимах, когда нагрев поверхности значительно ниже порога плавления материала пленки. В масс-спектрах частиц, десорбированных с поверхности MnPc и SnOPc наблюдается набор масс, свидетельствующий о наличии адсорбционного покрытия пленок, несмотря на условия сверхвысокого вакуума. Об этом свидетельствует зависимость спектрального состава десорбированных частиц от кратности облучения и наличие в спектрах масс с m/z =18(H₂O), 28(N₂,CO), 32(O₂), 40(Ar), 44(CO₂) идентифицируемые как компоненты из состава остаточных газов.

С изменением длины волны падающего излучения, меняется характер поглощения. В случае фталоцианина марганца первая гармоника неодимового лазера попадает в область прозрачности, а вторая в область поглощения, и в результате спектральный состав фрагментов и их относительная интенсивность меняется при смен длины волны лазерного излучения. Если при использовании второй гармоники (Рис. 1) в масс-спектрах преобладают пики молекулярного иона (m/z = 565) и относительно крупных фрагментов (m/z = 128, 184 и 283), то при облучении излучением первой гармоники (энергия кванта = 1.17эВ) резко возрастает интенсивность более мелких фрагментов (например m/z = 57, 71), причем, в начальной стадии появления десорбции пик молекулярного иона практически отсутствует в масс-спектрах.

33



Рис. 1. Масс-спектры частиц, десорбированных с поверхности пленок лазерным импульсом (λ = 532 nm); **1** – SnOPc, **2** – MnPc.

При облучении пленок SnOPc, в масс-спектрах, десорбированных с поверхности лазерным излучением частиц, наиболее интенсивный пик принадлежит атому олова (Рис. 1, кривая -1). Форма пика связана с богатым изотопным составом олова в природе. Это положение не может объяснить широкую форму молекулярного пика. В центре фталоцианинового кольца расположена молекула окиси олова и ожидаемое появление в спектрах этой молекулы не произошло. Зато в начале масс-спектров пленок SnOPc появилась молекула воды в виде масс m/z=17 и m/z=18. Следовательно, фрагментация пленок SnOPc происходит по несколько другой схеме, чем приведенная для MnPc и отличается от предложенной в работе [3] схемы вследствии нетермического характера процесса. Это положение связано с тем, что фталоцианины марганца и окиси олова являются широкозонными полупроводниками, время жизни носителей в которых значительно превышает длительность светового импульса и основная доля энергии лазерного излучения сохраняется в возбужденной электронно-дырочной системе полупроводника. При релаксация этого возбужденного состояния происходит передача энергии для активации поверхностных процессов; модификация пленки и десорбция фрагментов молекул.

В результате проведенных исследований показано, что под действием лазерного излучения происходит фрагментация молекул органических материалов в результате лазерно-стимулированных перегруппировочных процессов и их последующая десорбция. Идентифицированы основные фрагменты, присутствующие в общем десорбционном потоке. Установлены пороги появления десорбции газовых молекул фрагментов с поверхности пленок MnPc и SnOPc в зависимости от длины волны лазерного излучения.

- 1. Fahlman M., Salaneck W.R. // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 904.
- 2. Лазнева Э.Ф., Туриев А.М., Комолов С.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 16. С. 88-94.
- Achar B.N., Lokesh K.S. Fohlen G.M., Mohan Kumar T.M. Characterization of cobalt phthalocyanine sheet polymer by gas chromatography mass spectrometry on its pyrolysis products // Reactive & Functional Polymers.- 2005.- V.63, №4.- P.63-69.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ ТИПА «5-7», «4-8» В КЛАСТЕРЕ С₂₀ TOPOLOGICAL DEFECTS OF TYPE «5-7», «4-8» IN CLUSTER С₂₀

Бехтерев А.Н., Леднов А.Ю., Савинова Н.А., Рыжов А.М. Bekhterev A.N., Lednov A.Yu., Savinova N.A., Ryzhov A.M.

Россия, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», alexbehterev@yandex.ru,lednov@mail.ru,savinova_n_a@mail.ru, antonryzhov.fiz@yandex.ru

Аннотация. Выполнен расчет с применением полуэмпирического метода AM1, ИК-спектров поглощения наноструктурного углерода фуллерена C₂₀ без топологических дефектов и при наличии топологических дефектов. Проведен анализ расчетных ИК-спектров поглощения фуллерена C₂₀ без топологических дефектов и с топологическими дефектами.

Abstract. The calculation, using semiempirical method AM1, IR absorption spectra of nanostructured carbon C₂₀ fullerene without topological defects and in the presence of topological defects. The analysis of the calculated IR absorption spectra of fullerene C₂₀ without topological defects and topological defects is carried out.

С развитием компьютерной техники и программного обеспечения для квантово-механических расчетов появляются новые возможности моделирования колебательных спектров поглощения углеродных наноструктур [1-4]. Целью данной работы было сравнение модельного ИК-спектра поглощения углеродного нанокластера С₂₀ в форме фуллерена (рис.1а), атомы которого объединены в ячейки по 5 (С₂₀-5) и в форме структуры, в которой атомы объединены в ячейки по 8 элементов (рис.16) (С₂₀-8). Использование колебательных спектров открывает дополнительную возможность идентификации дефектов структуры в нанокристаллическом углероде и переходных формах конденсированного углерода, что является одновременно важнейшей фундаментальной и прикладной проблемой в физике конденсированного состояния [1-3].



Рис. 1. Углеродные кластеры С₂₀ а - атомы объединены в ячейки по 5 элементов, б - атомы объединены в ячейки по 8 элементов

Для расчетов использовалась программа GAMESS [5] с программной оболочкой Facio. В данной работе нами применялся полуэмпирический метод AM1 [4]. Для иллюстрации спектра поглощения были применены Гауссовские контуры поглощения с шириной на половине высоты 10 см⁻¹.

Рассчитанная стандартная энтальпия образования углеродного нанокластера C₂₀-5 составила 918 ккал/моль, кластера C₂₀-8 – 1098 ккал/моль.



Рис. 3. Спектр поглощения нанокластера С20-8

На рис.2 и рис.3 приведены рассчитанные спектры поглощения нанокластеров С₂₀-5 и С₂₀-8 соответственно. Из рисунков видно, что спектр поглощения изомера С₂₀-8 располагается в существенно более широком диапазоне спектра - от 150 до 2000 см⁻¹, а у С₂₀-5 от 500 до 1500 см⁻¹. Структура спектра С₂₀-8 более развита и имеет больше линий поглощения, захватывая низкочастотную область дыхательных мод (ниже 500 см⁻¹), в данной спектральной области идеальный фуллерен С₂₀-5 обладает слабовыраженным максимумом вблизи 500 см⁻¹. Более богатый спектр фуллерена с дефектами может быть объяснен возможным снятием правила запрета на оптическую активность колебательных мод. Основной максимум поглощения С₂₀-8 – в области 826 см⁻¹. Оба исследованных модельных колебаний) в области 1300 – 2000 см⁻¹, у образца С₂₀-5 интенсивности обертонов ниже интенсивности основных колебательных мод. У образца С₂₀-8 спектр обертонов и сложных колебаний гораздо богаче, интенсивность полос в этой спектральной области сопоставима с интенсивностью основных колебательных мод данного образца.

Полученные моделированием колебательные моды дефектов сопоставлены с экспериментальными ИК-спектрами поглощения переходных форм углерода (пироуглерод, стеклоуглерод), в которых
зарегистрированы каркасные углеродные структуры. Ряд экспериментально определенных мод может быть идентифицирован как колебательные моды нанокластера С₂₀-8 названных дефектов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ab initio infrared vibrational modes for neutral and charged small fullerenes (C20, C24, C26, C28, C30 and C60) / Adjizian J-J, Vlandas A, Rio J, Charlier J-C, Ewels CP .// Phil. Trans. R. Joe. A 374:20150323. http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0323
- 2. IR and UV Spectroscopic Analysis of C20 Carbon Nanostructures / Ahmad Motahari, Hossein A. Dabbagh, Hossein Farrokhpour // Journal of Nanoanalysis No. 01, Issue 01, 2014, pp 31-40.
- Математическое моделирование колебательного спектра углеродных наноструктур с дефектами / А. Н. Бехтерев, Н. А. Савинова, А. Ю. Леднов, А. М. Рыжов // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина :НАНО–2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 нояб.2016 г. / ред. совет : П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016, с. 584-587.
- Моделирование колебаний топологических дефектов в углеродных наноструктурах / А.Н. Бехтерев, А.Ю.Леднов, Н.А. Савинова, А.М. Рыжов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования:материалы 74-й международной научно-технической конференции / под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. Т.2. с. 297-300.
- General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery J. // Comput. Chem., 14, 1993, pp. 1347-1363/

ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРА НА ПРИМЕРЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ORGANIZATION OF TIO2 NANOPARTICLES BY POLYMER

Бойцова О.В.^{1,2,4}, Баранчиков А.Е.¹, W. Lee³, A. Босак⁴, A. Елисеев² Boytsova O.V.¹², Baranchikov A.E.¹, W.Lee³, A. Bosak⁴, A. Eliseev² *1 - Russia, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS 2 - Russia, Lomonosov Moscow State University 3 - UK, Aston Institute of Materials Research 4-France, ESRF *boytsova@gmail.com*

Предложен способ получения высокоориентированных фотоактивных мезокристаллов на основе системы TiO₂ и полимеров этиленгликоля.

This work presents the method to obtain the well-oriented photoactive mesocrystals based on TiO_2 and PEG.

Кристаллы, состоящие из отдельных кристаллов, взаимно ориентированных определённым образом в пространстве принято называть *мезокристаллами* [1]. В природе встречается множество мезокристаллов, а, например, процесс биоминерализации относится к одному из естественных способов образования таких структур [2-3]. Материалы на основе мезокристаллов, образующихся в природе обладают уникальными свойствами, востребованными в медицине, строительстве, электронике и других отраслях. К счастью, мезокристаллы образуются не только в процессе биоминерализации. На основании недавних наблюдений было высказано мнение, что с помощью органических макромолекул или полимеров можно синтезировать искусственные мезокристаллы с уникальными оптическими, механическими, магнитными, электрическими и другими свойствами. В рамках данной работы было продемонстрировано изменение морфологии получаемых NH₄TiOF₃ под действием полимеров этиленгликоля и дальнейшая их топотактическая трансофрмация в фотоактивную форму мезокристаллов TiO₂ (анатаз) [4]. Впервые показаны стадии трансформации и фазовые переходы с помощью методов *in-situ* рамановской спектроскопии и *in-situ* рентегновской дифракции. Морфлогия мезокристаллов и взаимная ориентация наночастиц внутри изучена с помощью растровой и просвечивающей электронных микроскопий и точечной электронной дифракции. Продемонстрирована высокая фотоактивность полученных мезокристаллов на основе системы TiO₂-PEG.

Работа выполенена при поддержке РФФИ №15-38-70045 и МК-336.2017.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Colfen H., Antoniette M, John Wiley & Sons Ltd., 2008.
- 2. Meldrum F. C. & Colfen, H. Chem. Rev., 2008. V. 108. P. 4332
- 3. Arakaki A. et al. Org. Biomol. Chem., 2015. V. 13. P. 974
- 4. O. Boytsova et al. CrystEngComm, 2017, 19, 3281-3287

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ NEW EFFECTIVE ORGANIC LUMINOPHORES

Борщёв О.В., Скоротецкий М.С., Сурин М.Н., Пономаренко С.А. Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Surin N.M., Ponomarenko S.A. Россия, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН E-mail: borshchev@ispm.ru

Данное исследование посвящено новым кремнийорганическим наноструктурированным люминофорам (КНЛ), в которых два типа различных хромофоров соединены через атом кремния, благодаря чему разбивается сопряжение между ними и происходит их фиксация в пространстве на расстоянии 1-2 нм, необходимом для эффективного переноса энергии по механизму Ферстера¹. Комбинация различных хромофоров в КНЛ позволяет настраивать их спектр излучения в широком диапазоне, что открывает возможности для их широкого применения в качестве сместителей спектра – преобразователей излучения с длиной волны 140-400 нм в излучение в видимой области спектра (400-700 нм)².

In this work we report investigation of the new nanostructured organosilicon luminophores (NOLs), where two different chromophores are connected to each other via silicon atoms, which brake the conjugation between them and fix them specifically in the space at the distance closer than 1-2 nm necessary for efficient Förster energy transfer. Combination of different chromophores in NOLs allows tuning their emission wavelengths in a wide spectral region, which open possibilities for their wide application as spectral shifters – convertors of the emission with the energy of high frequency photons (140–400 nm) into emission in the visible spectral range (400–700 nm).

На сегодняшний день известно большое число органических люминофоров. Они широко применяются в ядерной физике, квантовой электронике, люминесцентной дефектоскопии, промышленности пластмасс, биологии и медицине, аналитической химии и в других областях. Мы впервые синтезировали новые кремнийорганическим наноструктурированным люминофорам (КНЛ), обладающие эффектом «молекулярной антенны». Этот эффект заключается в способности хромофоров улавливать и безызлучательно передавать энергию по направлению от периферии к ядру, что приводит к эффективному поглощению энергии в широком диапазоне и излучению в узком, более длинноволновом^{3,4,5,6}. В КНЛ два типа различных хромофоров соединены через атом кремния, благодаря чему разбивается сопряжение между ними и происходит их фиксация в пространстве на расстоянии 1-2 нм, необходимом для эффективного переноса энергии по механизму Ферстера Изучение спектрально-люминесцентных свойств синтезированных КНЛ позволило впервые выявить влияние их химического строения и параметров молекулярной структуры (общего количества люминофоров в макромолекуле, те или иные комбинации различных люминесцентных фрагментов в структуре макромолекулы) на оптические, и прежде всего люминесцентные характеристики таких систем. Были изучены процессы внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения и влияние молекулярного строения полученных соединений на спектральные и временные характеристики, а также квантовый выход люминесценции.

Полученные КНЛ обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими люминофорами. Вопервых, сложное строение КНЛ обеспечивает поглощение в широком диапазоне спектра и позволяет настраивать его в пределах от 213 до 513 нм. Во-вторых, полученные КНЛ обладают высоким коэффициентом экстинкции, K_{ext}, достигающим на некоторых системах 300000 М⁻¹см⁻¹. В третьих, квантовый выход люминесценции, Q_f синтезированных КНЛ достаточно высок и в основном превышает 90%. В четвертых, уникальное строение КНЛ позволяет настраивать спектр люминесценции в широких пределах от 400 до 700 нм. В пятых, разработанные КНЛ обладают более коротким временем люминесценции, по сравнению с классическими люминофорами⁷.



Рис 1. Фотография *растворов* различных КНЛ в ТГФ под УФ светом.

Синтезированные КНЛ могут использоваться в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах¹, фотодетекторах Черенковского излучения⁸, органических светоизлучающих диодах, а также в качестве люминесцентных сшивающих агентов для функциональных органосилоксановых полимеров⁹ и эффективных сместителей спектров^{2,10}.

Коммерциализацией КНЛ занимается компания ООО «ЛюмИнноТех». Все подробности на сайте www.luminnotech.com.

Работа выполнена при финансовой поддержке, программы Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-364.2017.3).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, Y.N. Luponosov, D.Y. Akimov, I.S. Alexandrov, A.A. Burenkov, A.G. Kovalenko, V.N. Stekhanov, E.A. Kleymyuk, O.T. Gritsenko, G.V. Cherkaev, A.S. Kechek'yan, O.A. Serenko, A.M. Muzafarov Scientific Reports 4, 6549 (2014).
- D.Y. Akimov, A.V. Akindinov, I.S. Alexandrov, V.A. Belov, O.V. Borshchev, A.A. Burenkov, M.V. Danilov, A.G. Kovalenko, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, V.N. Stekhanov, N.M. Surin, S.A. Zav'yalov, M.Yu. Yablokov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 695, 403-406 (2012).
- 3. Y. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V. Borshchev, E. A. Shumilkina, A.M. Muzafarov, *Chem. Mater.*, 21, 447-455 (2009).
- 4. О. В. Борщев, С. А. Пономаренко, Е. А. Клеймюк, Ю. Н. Лупоносов, Н. М. Сурин, А. М. Музафаров, *Известия Академии наук. Серия химическая*, № 4, 781-789 (2010).
- 5. M.S. Polinskaya, O.V. Borshchev, Yu.N. Luponosov, N.M. Surin, A.M. Muzafarov, S.A. Ponomarenko *Mendeleev Commun*, 21, 89 (2011).
- 6. O.V. Borshchev, E.A. Kleymyuk N.M. Surin, E.A. Svidchenko, Y.V. Fedorov, P.V. Dmitryakov, S.N. Chvalun and S.A. Ponomarenko *Org. Photonics Photovolt.* 5(1): 1-8 (2017).
- 7. T.Yu. Starikova, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Pisarev, E.A. Svidchenko, Yu.V. Fedorov and S.A. Ponomarenko. J. Mater. Chem. C, 4, 4699 (2016).
- 8. N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko, M. Skorotetcky, B. Lubsandorzhiev, N. Lubsandorzhiev, A. Pakhorukov. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 766 160–162, (2014).
- 9. Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Meshkov I.B., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A., Silicon, 7(2), 191–200, (2015).
- 10. Y. Jin, H. Aihara, O.V. Borshchev, D.A. Epifanov, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin Nuclear Instruments *and Methods in Physics Research A* 824, 691-692 (2016).

СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В МЕДИЦИНЕ SYNTHESIS AND PERSPECTIVES OF APPLICATION OF POROUS ALUMOSILICATES IN MEDICINE

Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю. Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Brazovskaya.ics@gmail.com

В этой работе представлен обзор перспективности применения цеолитов в медицине. Целью работы является синтез и дизайн цеолитов, обладающих следующим набором характеристик: наноразмерность (100-200 нм), иерархическая система пор (наличие как микропор, так и мезопор), высокая сорбционная способность, позволяющая сорбировать, хранить и транспортировать ЛВ в концентрации необходимой для достижения терапевтического эффекта, нетоксичность по отношению к тканям организма.

This paper presents an overview of the prospects for the use of zeolites in medicine. The aim of the work is synthesis and design of zeolites with the following set of characteristics: nanosize (100-200 nm), hierarchical pore system (presence of both micropores and mesopores), high sorption ability, which allows to sorb, store and transport LV in concentration is necessary to achieve therapeutic effect, non-toxicity in relation to the tissues of the body.

Цеолиты благодаря своим уникальным свойствам нашли свое применение в различных областях. Цеолиты широко применяются в качестве эффективных катализаторов различных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также в экологии.

На сегодняшний день применение цеолитов не исчерпывается только катализом. Около 200 лет цеолиты считали всего лишь небольшой группой минералов до тех пор, пока ученые не изучили их уникальную структуру, кристаллическую решетку, состоящую из полостей и каналов, имеющую много способов использования (Рис. 1). Цеолиты имеют большие полости, которые могут улавливать положительно заряженные ионы: тяжелые металлы, такие как ртуть, свинец, кадмий и мышьяки, вирусы, токсины, бром, фтор, аммиак, алюминий, радионуклины, а затем выводить их из организма.

В медицине цеолиты обычно применяются для детоксикации, особенно тяжелых металлов. Они также широко используются для лечения желудочно-кишечных проблем, особенно диареи, язвы и других заболеваний желудка. Цеолиты также были использованы для лечения диабета. Было обнаружено, что они могут ускорять заживление ран, и были

изучены для использования в качестве внешних перевязочных материалов для ран, поскольку они помогают остановить кровотечение, стимулируя свертывание крови. На основе этих открытий лекарство Zeomic было одобрено Японией, как антимикробный агент для стоматологического лечения [1].

Однако по сравнению с природными цеолитами их наноразмерные аналоги с размером частиц в диапазоне 5-1000 нм привлекают значительное внимание в течение последних двух десятилетий.

Хотя химический состав и каркасная структура цеолитов важны, еще более важными являются размер и форма наночастиц, которые определяют их поверхностные свойства. Разные размеры цеолита могут быть результатом тонкой настройки параметров синтеза, таких как состав исходного геля, а также время и температура синтеза. Уменьшение размеров кристаллов цеолита до нанометрового диапазона будет обеспечивать материалы совершенно новыми свойствами. Кроме того, значимость этих наноразмерных материалов связана с расширяющейся областью применений, которая выходит далеко за рамки традиционных процессов разделения и каталитических процессов. Ведутся работы по созданию новых систем доставки препаратов, которые потенциально приведут к созданию лекарств нового поколения. Важен поиск новых подходов к созданию лекарственных препаратов направленного действия. По мере развития нанотехнологий появилась идея о возможности контроля распределения и высвобождения лекарственных веществ (ЛВ). Одним из перспективных способов повышения эффективности ЛВ стала разработка пористых носителей для создания систем адресной доставки (например, мезопористый диоксид кремния и пористые алюмосиликаты). Эти материалы являются более перспективными в плане достижения контролируемых параметров высвобождения, вследствие снижения подвижности ЛВ за счет твердой структуры матрицы.

Известно, что кислотность ткани, в которой протекает воспалительный процесс отличается от pH здоровой ткани. Поэтому перспективным направление является создание системы, в которой контролируемое высвобождение лекарственного вещества (ЛВ) происходит при определенных значениях pH.

Благодаря тому, что цеолиты обладают крайне развитой поверхностью и пористостью, ЛВ может адсорбироваться в его порах и затем высвобождаться с контролируемой скоростью. В результате уменьшается распределение лекарств в организме, и, следовательно, уменьшается токсичность и другие побочные действия на здоровые ткани. Увеличивается растворимость и стабильность препарата, а также улучшается биосовместимость [2].

В качестве объектов исследования был выбран цеолит Beta различной пористости. Микропористый Beta состава (Na0.92K0.62(TEA)7.6[Al4.53Si59.47O128]), Beta с изоморфным замещением атомов алюминия в кремнекислородном каркасе на атомы бора (Na0.92K0.62(TEA)7.6[B4.53Si59.47O128]), где TEA – тетраэтиламмония и цеолит Beta, имеющий мезопористую структуру, полученную за счет проведения вторичных обработок. Все образцы были переведены в водородную форму путем декатионирования [3].

Целью работы было исследование свойств поверхности и пористости цеолита типа Beta на процессы сорбции и контролируемую десорбцию на примере модельного ЛВ тиамина гидрохлорида (витамин B1).

Образцы методами рентгеновской дифракции, исследовали химического анализа. дифференциально-термического ИК-спектроскопии, анализа, низкотемпературной адсорбции. сканирующей электронной микроскопии (Рис. 2). В качестве модельного препарата использовался тиамина гидрохлорид. На его примере исследовали характер взаимодействия ЛВ с матрицей и процессы адсорбциидесорбции при различных значениях pH с помощью спектрофотометра LEKI SS2109UV при длине волны 242 нм. По данным эксперимента определяли сорбционную емкость исследуемых образцов (таблица 1), приведены данные кинетики высвобождения ЛВ (Рис. 1) [4].

Образец	мг/г	
H-Beta	51,5	
H-Beta		
(мезопористый)	70,4	
H-Beta-B	83	

Таблица 1. Сорбционная емкость цеолитов по тиамину

Рис. 1. Структура Beta.



Рис. 2. Электронная микроскопия Beta



Рис. 3. Примеры кривых десорбции в разных средах для цеолитов: a) H-Beta, б) H-Beta-B.

Результаты показали, что цеолиты со структурой Beta могут быть использованы для разработки систем пролонгированного выхода ЛВ и адресной доставки. Химический состав и пористо-текстурные характеристики цеолитов оказывают влияние на десорбцию ЛВ в той или иной среде. Таким образом для решения какой-либо конкретной задачи – выходе препарата в той или иной среде – может быть подобран носитель, позволяющий решить эту задачу наилучшим способом.

Кроме того, исследование гемолитической активности показало, что цеолиты не обладают токсичностью по отношению к клеткам крови.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pavelic and Hadzija, 2003

a)

- Галагудза М. М. Направленная доставка лекарственных препаратов итоги последних лет и перспективы// Нанотехнологии экология производство. – 2010. – № 1. – С. 132-138.
- Ионе К.Г., Вострикова А.А. Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов// Успехи химии. – Москва, 1987. – № 3. – Т. 56. – С. 393 – 427.
- Golubeva O.Y. Adsorption and in vitro release of vitamin B1 by synthetic nanoclays with montmorillonite structure// Applied Clay Science, 112-113 (2015) 10-16.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ FECRWMOCONIBC SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COATINGS BASED ON METALLIC GLASSES OF THE SYSTEM FECRWMOCONIBC

Бурков А.А., Зайцев А.В.

Burkov A.A., Zaytsev A.V.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, burkovalex@mail.ru

Аннотация

Работа посвящена нанесению аморфных покрытий состава FeNiCrWMoCoCB на стали 35 электроискровой обработкой в среде гранул из чистых металлов и сплавов и изучению их свойств. Была изучена жаростойкость покрытий при температурах 600, 700 и 800°С. Износостойкость FeNiCrWMoCoCB покрытий в режиме сухого скользящего износа при нагрузках 10 и 25 Н была в 2,2 и 1,7 раз выше, соответственно, чем у стали 35. Образцы с покрытиями показали высокую активность к разложению раствора

метиленового синего, как в присутствии пероксида водорода так и без него.

Abstract

The work is devoted to deposition of amorphous coatings of the composition FeNiCrWMoCoCB on steel 35 by electrospark treatment in a medium of granules from pure metals and alloys and to study their properties. The corrosion resistance of coatings at temperatures of 600, 700 and 800°C was studied. The wear resistance of FeNiCrWMoCoCB coatings in the dry sliding wear regime at 10 and 25 N loads was 2.2 and 1.7 times higher, respectively, than in steel 35. Samples with coatings was showed a high activity to decompose the methylene blue solution, both in the presence Hydrogen peroxide and without it.

Металлические стекла (MC), также называемые аморфными металлическими сплавами привлекают большое внимание исследователей благодаря своим превосходным механическим, физическим и каталитическим свойствам. Наибольше распространение получили MC на основе железа [1, 2] по причине их низкой стоимости, отличных магнитно-мягких свойств, высокой твердости, коррозионной и трибологической устойчивости и т.д.

Для автоматизации электроискрового легирования, нами была предложена технология нанесения покрытий в гранулах, которые выполняют функцию рабочего электрода (анода), при этом гранулы состояли из разных металлов и сплавов (Рис. 1, Таблица 1). Целью данной работы было изучение износостойкости, коррозионной устойчивости и каталитической активности покрытий из металлических стекол на подложке из стали 35, полученных методом электроискровой обработки в гранулах состава Fe₃₃Ni₈Cr₈W₈Mo₈Co₈C₁₆B₁₁.



Рис. 1. Схема установки для электроискровой обработки в среде гранул.

В процессе эксперимента по определению жаростойкости электроискровых FeNiCrWMoCoCB покрытий при температурах (T) 600, 700 и 800°С за 40 часов испытаний образцы прибавили в массе в 8,7, 6,3 и 3,0 раз меньше, чем сталь 35, соответственно (Рис. 2а). Таким образом, защитный эффект FeNiCrWMoCoCB покрытия на стали 35 снижался с повышением температуры. Тогда как скорость приращения массы остальных образцов подчинялась параболическому закону. Для расчета энергии активации процесса окисления образцов был построен график Аррениуса в координатах lnk относительно 1000/T (Рис. 2б). Вычисленная энергия активации окисления покрытий из FeNiCrWMoCoCB MC составила 137,2, тогда как у стали 35 она составила 108,9 кДж*моль⁻¹.

Таблица 1. С	остав смеси и	гранул
--------------	---------------	--------

	Массовое	Концентрация элементов в смеси гранул, ат.%							
Состав сплава	соотношение сплавов, %	Fe	Cr	W	Мо	Со	Ni	В	С

Cr ₃ C ₂ +50%Fe	16,68								
WC+8%Co	29,66								
Мо	13,63								
Fe	11,48	33	8	8	8	8	8	11	16
Со	5,99								
Ni	9,32								
B ₄ C+80%Fe	13,24								

При трении образов относительно быстрорежущей стали P6M5 реализовывался режим скользящего износа. Износостойкость образцов за 30 км испытаний на скорости 1,9 м*с-1 при нагрузках 10 и 25 Н была в 2,2 и 1,7 раз выше, чем у стали 35, соответственно (Рис. 3а). Однако при нагрузке 50 Н покрытие изнашивалось на 25% быстрее стали. Результаты показали, что износостойкость образцов не коррелировала с микротвердостью, поскольку микротвердость покрытий из FeNiCrWMoCoCB MC была ~16 ГПа, а у стали 35 всего 2,2 ГПа.



Рис. 2. Жаростойкость (а) покрытий (П), по сравнению со сталью 35 (С) и (б) график Аррениуса.



Рис. 3. (а) Износостойкость покрытий на основе FeNiCrWMoCoCB MC по сравнению со сталью 35 при различных нагрузках; (б) Кинетика изменения концентрации раствора красителя Mb: 1) p-p Mb; 2) p-p Mb + H₂O₂; 3) p-p Mb + образцы; 4) p-p Mb + H₂O₂ + образцы.

На рисунке 3б показана кинетика изменения концентрации раствора метиленового синего (Mb). Из него следует, что скорость разложения красителя в растворе с пероксидом водорода и без него практически нулевая (Рис. 36 линии 1, 2). В присутствии образцов с покрытиями на основе FeNiCrWMoCoCB MC и перекиси водорода краситель разлагался в 16 раз быстрее, чем раствор Mb с H₂O₂ без образцов. При этом образцы в 4,5 раза ускоряли разложение раствора Mb даже без перекиси водорода. Активность FeNiCrWMoCoCB MC объясняется присутствием нуль валентного железа (Fe⁰) [1]. В процессе реакции Fe⁰ может реагировать непосредственно с молекулами метиленового синего Fe⁰-2e- = Fe²⁺, что приводит к обесцвечиванию красителя. В присутствии H₂O₂ происходило его взаимодействие с Fe⁰:

 $Fe^{0} + H_{2}O_{2} = Fe^{2+} + 2OH^{-}$

 $Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+} + HO^* + OH^-$.

Радикал НО* обладает высокой активностью к разрушению хромофорных структур в органических красителях, и поэтому скорость разложения Mb в присутствии H2O2 была выше, чем без него.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электроискровая обработка стали в смеси гранул состава Fe33Ni8Cr8W8Mo8Co8C16B11, собранной из кристаллических сплавов и чистых металлов, позволяет формировать покрытия толщиной около 80 мкм с преобладанием аморфной структуры. Покрытия слабо повышали износостойкость стали (1,7–2,2 раза) но сильно увеличивали ее жаростойкость при температурах 600-700oC. FeNiCrWMoCoCB покрытия ускоряли разложение метиленового синего в 16 и 4,5 раза в присутствии H2O2 и воды, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена за счет средств гранта Правительства Хабаровского края (распоряжение от 19 мая 2017 г. №319-рп).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Liu P., Zhang J.L., Zha M.Q., et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6. P. 5500.
- Burkov A.A., Pyacin S.A, Ermakov M. A., Syuy A.V. In Situ Synthesis and Characterization of Fe-Based Metallic Glass Coatings by Electrospark Deposition Technique // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. Vol. 26. P. 901–908

МИКРОУДОБРЕНИЕ НАНОПЛАНТ И ЕГО ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ OLLEHKA MICROFERTILIZER NANOPLANT AND ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION

Васильева М.М., Попель А.А., Юркевич Е.С.

Vasilyeva M.M., Popel A.A., Jurkevitsch H.S.

Республика Беларусь, Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», vasilyevamm11@gmail.com, bublik170891@mail.ru, yrkevich.elena@gmail.com

Проведен анализ литературных и информационных источников по данной проблеме; впервые проведена экотоксикологическая оценка (на тест-объекте Tetrahymena pyriformis, в микроядерном тесте на L. Stagnalis, тест на фитотоксичность) нового микроудобрения «Наноплант» марок «Наноплант-Со, Mn, Cu, Fe, Zn, Cr», «Наноплант – Со, Mn, Cu, Fe», «Наноплант-Си, Fe», «Наноплант – Со, Mn, Cu, Fe», «Наноплант-Си, Fe», «Наноплант-Se», «Наноплант-Мо, который представляет собой концентрированную смесь стабилизированных модифицированных полисахаридами коллоидных растворов наночастиц биоэлементов в виде соединений различных микроэлементов.

The analysis of literary and informational sources on the given problem is carried out; the first ecotoxicological evaluation (on the test object Tetrahymena pyriformis, in the micronuclear test on L. Stagnalis, a test for phytotoxicity) was performed on the new microfertilizer "Nanoplant" of the brands "Nanoplant-Co, Mn, Cu, Fe, Zn, Cr", "Nanoplant-Co", "Nanoplant-Cu, Fe", "Nanoplant-Se", "Nanoplant-Mo", which is a concentrated mixture of stabilized polysaccharide-modified colloid solutions of nanoparticles of bioethics In the form of compounds of different trace elements.

Применение нанотехнологий в сельскохозяйственном производстве позволит решить ряд важнейших задач: повысить урожайность основных сельхозкультур; создать систему высокопроизводительных и ресурсосберегающих сельскохозяйственных технологий, рационально использовать минеральные удобрения, уменьшить использование или отказаться от использования ядохимикатов; сохранить и поддержать почвенное плодородие; снизить влияние природно-климатических рисков на экономику агропромышленного комплекса; увеличить качество продукции за счет увеличения содержания полезных веществ и снижения содержания пестицидов в сельхозпродукции; создать высокобелковую кормовую базу.

Поэтому сейчас целесообразно предложить сельхозпроизводителям широкий выбор перспективных микроудобрений, которые позволятминимизировать негативное влияние на здоровье населения, окружающую среду и связанный с ними экономический ущерб, и будут максимально эффективны в сельскохозяйственном производстве, в том числе для применения в экологическом земледелии, и будут безопасны для потребителя.

Для предупреждения неблагоприятных последствий применения новых препаратов на основе нанотехнологий необходимо проводить исследования как на теплокровных животных, так и на альтернативных тест-моделях с целью выявления их токсикологических свойств.

Действующее вещество микроудобрения «Наноплант» – смесь стабилизированных модифицированными полисахаридами коллоидных растворов наночастиц биоэлементов в виде соединений кобальта, марганца, меди, железа, цинка, хрома, селена и молибдена. Химический класс: биологически активный комплекс на основе наночастиц биоэлементов.

Сфера применения: в различных отраслях сельского хозяйства: на всех сельскохозяйственных, декоративных, лесных растениях, грибах, дикорастущих растениях в сельскохозяйственных организациях агропромышленного комплекса и личных подсобных хозяйствах.

Токсикологические исследования на тест-объекте Tetrahymena pyriformis проводили на 5 изучаемых образцах. Для проведения токсикологической оценки на тест-объекте Tetrahymena pyriformis из представленных образцов были приготовлены рабочие растворы с концентрацией образцов 0,35 мл/л. Изучение токсичности образцов осуществлено в остром, подостром и хроническом экспериментах на тест-объекте Tetrahymena pyriformis.

При проведении эксперимента по оценке мутагенной активности в микроядерном тесте на L. Stagnalis на 5 образцах изучали мантийную жидкость, где учитывали клетки с микроядрами, признаками повреждения ядра и апоптотическими телами. Цитогенетические исследования проводили на микроскопе Axioskop 40 (×1000).

Для оценки в тесте на фитотоксичность на 5 образцах определяли общее и среднне количество проросших семян и рассчитывали всхожесть в процентах по отношению к контролю (испытываемый образец оказывает фитотоксическое действие, если его всхожесть составляет менее 80% от контроля или семена не прорастают). На 7 сутки измеряли длину корешков проростков (фитотоксический эффект наблюдается, если развитие корешков проростков ингибируется на 20% относительно контроля).

По результатам токсикологической оценки в остром, подостром и хроническом экспериментах на Tetrahymena pyriformis исследуемые образцы относятся к 4 классу токсичности (малотоксичное вещество).

Образцы препарата «Наноплант» не оказывают генотоксического эффекта на клетки мантийной жидкости моллюсков, не токсичны для гидробионтов.

В тесте на прорастание семян исследуемые образцы в рабочих концентрациях не обладают фитотоксическим действием, а оказывают статистически значимое стимулирующее действие на прорастание семян редиса, огурцов и овса.

В тесте на рост и развитие корешков проростков тест-растений исследуемые образцы (рабочие концентрации) не оказывают фитотоксического действия на исследуемые тест-растения, стимулируют рост и развитие корешков проростков редиса, овса, и огурцов.

Следовательно, на основании проведенных экотоксикологических исследований на специфичные и

высоко чувствительные тест-системы различных иерархических уровней организации живого (мутагенных свойств в микроядерном тесте, оценка токсического влияния на почвенные штаммы микроорганизмов; изучение фитотоксического действия; оценка отдаленных эффектов на водных организмах) отрицательного влияния на изучаемые показатели и тест-системы не установлено.

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ OBTAINING AND SOME PROPERTIES OF OXYGANATES COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS HYDROSOLS

Васин А.Г., Белова И.А., Макулова В.С., Деркачева И.В. Vasin A.H., Belova I.A., Makulova V.S., Derkacheva I.V. *Россия, РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: espsawtooth@qmail.com*

В данной работе были получены гидрозоли кислородсодержащих соединений некоторых редкоземельных элементов (Y, Sm, Gd, Er, Eu). Определены некоторые свойства данных систем, а именно концентрация и размер частиц дисперсной фазы, область агрегативной устойчивости. Синтезированные системы являются перспективными в различных областях науки и техники.

In this paper hydrosols of oxygenates compounds of some rare earth elements (Y, Sm, Gd, Er, Eu) was synthesized. Numerous properties were determined such as concentration of disperse phase, size of particles, and area of aggregative stability. Obtained systems are perspective in different fields of science and technology.

Получение высокодисперсных материалов на основе редкоземельных элементов и изучение их свойств является одним из перспективных научных направлений в настоящее время.

Данная работа посвящена получению и изучению некоторых свойств гидрозолей кислородных соединений лантаноидов (Y, Sm, Gd, Er, Eu). Исследуемые золи синтезировали методом химического осаждения [1]. К сильно разбавленному водному раствору соли металла приливали водный раствор аммиака NH₃ (все реактивы марки "х.ч.") при постоянном перемешивании. Полученный осадок промывался дистиллированной водой до постоянного значения удельной электропроводности промывных вод и диспергировался в ультразвуковом поле до образования опалесцирующего гидрозоля.

Концентрация дисперсной фазы определялась фотометрическим титрованием [2]. В качестве титранта использовался раствор трилона Б, в качестве индикатора – ксиленоловый оранжевый. Точку эквивалентности определяли по зависимости оптической плотности от объема трилона Б, пошедшего на титрование. Концентрация рассчитывалась на оксиды соответствующих металлов.

Размер частиц дисперсной фазы является одной из основных характеристик гидрозолей. Для исследуемых систем размеры частиц были определены с помощью фотон-корреляционной спектроскопии [3]. Данный метод позволяет определить средний гидродинамический размер частиц, то есть частиц с учетом всех поверхностных слоев.

Для определения области агрегативной устойчивости золей строилась зависимость оптической плотности от значений pH дисперсионной среды. Данный показатель определялся как интервал pH, в котором изменение оптической плотности было незначительным. Значения pH изменяли с помощью разбавленных водных растворов азотной кислоты и аммиака. Также был определен pH свежеприготовленных систем. Все результаты исследований представлены в табл.1.

Как видно из табл.1, все золи устойчивы в щелочной области значений pH и не агрегировали, по крайней мере, в течение полугода. Размеры частиц не превышают 100 нм, а системы являются достаточно концентрированными (концентрация в системах составляет больше 10 г/л).

Табл.1. Некоторые свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений редкоземельных элементов

Элемент	Концентрация,	Размер	pH	Область
	<u>г</u> /л	частиц, нм	свежеприготовленного	агргегативной
			золя	устойчивости
Y _x O _y H _z	14,0	70	7,8	7,0-8,1
Sm _x O _y H _z	12,2	80	7,5	6,8-8,5
Eu _x O _y H _z	16,2	65	7,6	7,0-8,5
Gd _x O _y H _z	10,5	65	7,8	7,2-9,5
Er _x O _y H _z	17,8	90	8,7	8,0-9,3

Полученные дисперсные системы имеют хорошую перспективу использования в различных направлениях науки и технологии. Соединения гадолиния обладают выраженными магнитными свойствами, это нашло применение в медицине. Так, золи соединений гадолиния могу быть использованы в качестве контрастирующих агентов MPT [4].

Системы на основе эрбия и иттрия хорошо подходят для получения различных материалов с заданными свойствами. Керамика с добавками соединений указанных элементов обладает рядом свойств (высокая прочность, термостойкость и др.). Особенно стоит отметить уникальность оптических характеристик таких материалов. Именно поэтому они используются в различных лазерных установках. Также они являются специфически прозрачными для некоторых областей света [5].

Золь соединений самария выглядит перспективным прекурсором при получении катализаторов состава SmCoO₃, синтезу и изучению которого в последнее время посвящено много работ [6]. Золи на основе соединений европия могут найти применение в качестве люминесцирующих материалов [7].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия // Коллоид. Журн. 2008. Т.70. №5. С.601-606.
- Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П., Святкина С.В., Кулешова Н.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава Ln(AsUO6)3·nH2O (Ln − La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 2008. Вып. 2. С. 54–61.
- 3. Сайт российской компании, разрабатывающей приборы динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.photocor.ru/ (дата обращения 25.04.2017)
- 4. Нам И.Ф., Яновский В.А., Шипунов Я.А. Современные тенденции создания контрастных средств для магнитно-резонансной томографии. Сибирский медицинский журнал. 2012. Т.27. №3. С.134-137.
- 5. Макаров Н.А., Лемешев Д.О., Иконников К.И., Макаревич Л.Ф. Прозрачная керамика на основе оксида иттрия с добавкой оксида эрбия для лазерной техники // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXV. 2011. № 6 (122). С. 28 31.
- 6. Osarieme Uyi Osazuwa, Herma Dina Setiabudi, Sureena Abdullah, Chin Kui Cheng. Syngas production from methane dry reforming over SmCoO3 perovskite catalyst: Kinetics and mechanistic studies // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V.42. I.15. P. 9707-9721.
- 7. Е.В. Павлович. Наночастицы оксида европия как люминесцентные метки клеточных культур // Biotechnologia acta, V. 7, № 1, 2014

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ.

HIGHLY EFFECTIVE ACTIVATED CARBON FROM WOOD FOR SUPERCAPACITORS: SYNTHESIS AND RESEARCH.

Вервикишко Д.Е., Киселева Е.А., Школьников Е.И., Кочанова С.А. Vervikishko D.E., Kiseleva E.A., Shkolnikov E.I., Kochanova S.A. Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия vitkina-darya@yandex.ru

Для суперконденсаторов с водным и органическим электролитами предложен перспективный углеродный материал – активированный уголь из отходов древесины. Показано, как режимы синтеза данного угля влияют на его пористую структуру и на электрохимические характеристики суперконденсатов на его основе. Контроль произошедших изменений в пористом материале в зависимости от режима синтеза осуществлялся с помощью высокоинформативного метода лимитированного испарения, позволяющего получать исчерпывающую информацию о пористой структуре микро – и мезопор исследуемого материала. Экспериментально показана отрицательная роль избыточного объема макропор в электроде на емкость и энергоемкость суперконденсатора.

For supercapacitors with aqueous and organic electrolytes a promising carbon material is proposed activated carbon from wood waste. It is shown how the carbon synthesis modes affect its porous structure and electrochemical characteristics of supercapacitors on their basis. Control of the changes in the porous material, depending on the synthesis mode was carried out with the help of highly informative limited evaporation technique, allowing to obtain comprehensive information about the porous structure of micro - and mesopores materials. The negative role of excess volume of macropores in the electrode on the capacity and power consumption of supercapacitor is demonstrated experimentally.

Существующие на сегодняшний день способы хранения энергии имеют определенные недостатки, поэтому имеется острая потребность в разработке и создании новых систем, отвечающих требованиям современной энергетики. В последнее время все большое внимание привлекают системы накопления энергии на основе суперконденсаторов (СК). Работы по повышению энергоемкости СК ведутся в двух направлениях: по расширению диапазона рабочего напряжения за счет использования органических электролитов и электролитов на основе ионных жидкостей, а также по повышению емкости электродных структур, в первую очередь, за счет повышения емкости двойного электрического слоя углеродных электродов. Второму направлению и посвящена эта работа.

В результате работы получены данные по влиянию режимных параметров процесса термохимической активации древесины на пористую структуру активированных углей. Ранее авторами было исследовано влияние времени и температуры активации, массового соотношения активирующего агента и исходного сырья на параметры пористой структуры активированного угля: удельную поверхность, объем пор и их распределение по радиусам, а также на электрохимические характеристики СК с водным (4.9 М серная кислота) и органическим электролитами (1М тетраэтиламмония тетрафторборат) на основе данных материалов [1,2].

В работе большое внимание уделялось исследованию влияния макропор в электродах СК на их электрохимические характеристики. В работе представлены экспериментальные результаты для большой серии АУ. Электроды изготавливались из активированных углей, полученных из древесины ольхи по технологии, описанной в [3], отличающихся режимами синтеза – временем активации (1,5-2,5 часа), температурой активации (600 – 850С), а также массовым соотношением активирующего агента к углю-сырцу (1-4).

50

Электроды изготавливались методом каландрирования. В качестве связующего применялась суспензия фторопласта-4. Такая технология получения электродов не позволяет полностью избавиться от макропор. Ниже приведены экспериментальные результаты по влиянию их присутствия на электрохимические характеристики СК.

На рис. 1 и 2 представлены полученные экспериментально корреляционные зависимости: по оси X отложены величины объема макропор в электроде, а по оси У - удельная энергоемкость (рис.1) в расчете на суммарную массу электродов с электролитом (4.9 М серная кислота) и удельная электрическая емкость (рис.2) в расчете на грамм активированного угля. Из графиков явно видно, что повышение объема макропор сопровождается снижением электрохимических характеристик. Частичное падение энергоемкости на рис. 1 достаточно легко объяснить. Так как данная величина определялась в расчете на суммарную массу электродов с электроде макропор, тем большее количество электролита он содержит, и тем ниже будут его удельные характеристики. Ведь вклада в поверхность и, соответственно, в емкость ДЭС макропоры практически не вносят. Тем не менее, все уменьшение удельной энергоемкости (до трех раз) только за счет увеличения в знаменателе массы электролита (около 2,5 раз) с учетом массы электрода объяснить нельзя.

Что касается электрической емкости в расчете на массу сухого угля, то здесь связь с макропорами должна была бы быть скорее обратной. Исходя из общих соображений макропоры практически не участвуют в формировании ДЭС, но при этом они в какой-то мере повышают эффективную электропроводность электролита. По всей видимости, реализуется такая пористая система, в которой избыточный объем макропор препятствует заряду и разряду части микропор. Однако, если при заряде, эти затруднения можно компенсировать выдержкой при максимальном напряжением), то воздействовать с этой целью на разряд нельзя. Именно за счет того, что часть микропор остается незаряженной или недоразряженной при избытке макропор, наблюдается заметное падение емкости в расчете на массу или объем угля при увеличении доли макропор.



Для суперконденсаторов с органическим электролитом (1М тетраэтиламмония тетрафторборат) была обнаружена иная зависимость электрической емкости от объема макропор в электроде. На рис. 3 и 4 по осям Х отложена доля макропор от общего объема электрода, а по осям У – электрическая емкость в Ф/г и в Ф/см³ соответственно. Зависимости имеют немонотонный характер. Вначале с ростом доли макропор емкость падает, так же, как это происходило в случае водного электролита. Падение происходит примерно до значения Vмак/Vэл=0,26. Затем при достижении Vмак/Vэл>0,29 емкость резко возрастает до значений 87 Ф/г (рис.3) и 17,2 Ф/см³ (рис.4). После чего следует ее дальнейшее падение.



Существенное отличие данной системы с органическим электролитом по сравнению с водным заключается в повышенном сопротивлении электролита, а также в необходимости соблюдать особые условия работы: контролировать в нем наличие примесей, концентрацию воды и др. В качестве гипотезы для объяснения данных зависимостей мы предполагаем, что при Vмак/Vэл≈0,3 реализуется связность по макропорам, что подтверждается некоторыми теоретическими работами. По всей видимости, при заряде СК в электролите образуется газовая фаза. Это может происходить за счет его разложения при достижении повышенных напряжений, либо разложения некоторого количества воды в нем. Образовавшиеся газы не могут покинуть систему мгновенно и, по нашему мнению, концентрируются в макропорах (т.к. там меньше капиллярное давление), вытесняя жидкий электролит из них. Тем самым уменьшая связность системы по электролиту и, соответственно, емкость двойного электрического слоя. При достижении примерно 30% пористости макропор достигается порог перколяции по макропорам, т.е они образуют связную сеть, и скопившийся газ легче уходит из электрода. Соответственно наблюдается резкое повышение емкости и одновременное снижение внутреннего сопротивления.

По нашему мнению, анализ роли макропор в электродных материалах и электродах СК играет большую роль в понимании процессов накопления энергии в СК и позволяет добиться более высоких удельных характеристик данных устройств при условии создания оптимальных электродных структур.

Все экспериментальные электрохимические исследования были выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект номер № 14-50-00124), исследования пористой структуры проводились за счет гранта Президента № МК-6307.2016.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Д. Е. Вервикишко, И. В. Янилкин, Г. В. Добеле, А. Вольпертс, И. Н. Атаманюк, А. А. Саметов, Е. И. Школьников Активиированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом. // Теплофизика высоких температур, 2015, том 53, № 5, с. 1–8
- 2. G.Dobele, A.Volperts, G.Telysheva, A.Zhurinsh, D.Vervikishko, A.Sametov, E.Shkolnikov and J. Ozolinsh Wood-

based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte // Holzforschung 2015, 69(6): 777-784

 Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste. // Holzforschung. 2013, 67(5): 587-594

ОБРАЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ ОБЛАСТЕЙ В ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ С СЕРЕБРОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ FORMATION OF LUMINESCENT BIREFRINGENT MICROREGIONS IN ZINC-PHOSPHATE GLASSES UNDER FEMTOSECOND LASER PULSES

Ветчинников М.П., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Попова В.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Vetchinnikov M.P., Lipatiev A.S., Shakhgildyan G.Yu., Popova V.V., Lotarev S.V., Sigaev V.N. *Россия, РХТУ им Д.И.Менделеева, vetchinnickov.maxim@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования влияния частоты следования импульсов фемтосекундного лазерного излучения на формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей в стеклах системы Ag₂O-ZnO-P₂O₅. Показано, что изменение частоты следования фемтосекундных импульсов является эффективным способом управления оптическими свойствами микрообластей, формируемых в объеме стекла.

The paper presents the results of a study of influence of pulse repetition rate of femtosecond laser irradiation on formation of luminescent and birefringent microregions in Ag_2O -ZnO- P_2O_5 glass system. It is shown that a change of pulse repetition rate is a sufficiently effective way to control the optical properties of microregions that form in the volume of these glasses.

Процессы, происходящие при фемтосекундном лазерном модифицировании (ФЛМ), уже на протяжении более 10 лет вызывают повышенный интерес ввиду возможности формирования в оптически прозрачных средах трехмерных структур, которые перспективны для изготовления устройств, применимых в интегральной оптике, оптоэлектронике, нанофотонике и других областях [1]. Особо значимым практическим применением метода ФЛМ является создание многомерной оптической памяти на основе оксидных стекол, использование которых не только позволит значительно увеличить плотность записи информации, но и обеспечит долговременную сохранность записанной информации.

Перспективными кандидатами для создания подобных носителей информации являются серебросодержащие цинкофосфатные стекла. Повышенный интерес к данному материалу вызван возможностью управления его оптическими свойствами, которые зависят от размера наночастиц серебра [2]. Недавно нами было показано, что в результате ФЛМ данных стекол возможно одновременное формирование люминесцирующих и поляризационно-зависимых двулучепреломляющих микрообластей, образованных люминесцентными нанокластерами и плазмонными наночастицами серебра. Данное явление открывает путь к реализации сверхплотной записи информации в таком носителе за счет кодирования более четырех битов информации в одну микрообласть [3]. В связи с этим особую актуальность имеют исследования, связанные с изучением возможности независимого управления параметрами двулучепреломления и люминесценции микрообластей путем изменения параметров лазерного излучения.

Известно, что одним из наиболее эффективных параметров управления свойствами формируемых модификаций в объеме оптически прозрачных сред, и в частности стекол, является частота следования импульсов лазерного излучения [4]. Данный параметр обеспечивает возможность реализации эффекта аккумулирования тепла и определяет локальную температуру в облученной области. Увеличение частоты следования импульсов способствует значительному локальному нагреву материала, который в свою очередь приводит к серьёзным структурным изменениям. В случае изучаемых нами стекол изменение локальной температуры в материале будет оказывать дополнительное влияние на конечный размер наночастиц серебра, что приведет к изменениям оптических свойств модифицируемых микрообластей, в частности, их люминесцентных характеристик. Таким образом, актуальным направлением исследований становится изучение влияния данного параметра на параметры люминесценции и двулучепреломления формируемых микрообластей, чему и посвящена данная работа.

Объектом настоящего исследования являлось стекло состава 39.29P₂O₅-52,71ZnO-8Aq₂O (мол.%). синтезированное методом варки из шихты. Эксперименты по лазерному модифицированию стекол производились на базе фемтосекундного лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны 1030 нм. Исследованный диапазон значений частот следования импульсов составлял 1 кГц - 1 МГц. Модифицирование цинкофосфатного стекла производилось при энергии импульсов 100 нДж и количестве импульсов 10⁵. Длительность импульсов составляла 600 фс. Лазерный пучок фокусировался в объем образца на глубину ~180 мкм с помощью объектива Olympus 50X (числовая апертура 0.65). Исследование облученных микрообластей проводилось с помощью люминесцентного микроскопа Olympus BX41TRF с ПЗС-камерой DP73 и приставки микроанализатора двулучепреломления Abrio Microbirefringence. Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью ртутной лампы с применением интерференционного фильтра, пропускающего излучение в диапазоне 330-385 нм, а регистрация сигнала люминесценции в диапазоне свыше 420 нм.

В результате ФЛМ изучаемого стекла были сформированы микрообласти, обладающие кольцевидной формой. Увеличение частоты следования до 100 кГц способствовало проявлению желтой окраски микрообластей. Обнаружено, что при значениях частоты следования импульсов менее 250 кГц размер микрообластей не претерпевает значительных изменений. Повышение частоты следования импульсов до 500 кГц приводит к сильному расплавлению стекла и значительному увеличению размеров модифицированной области с измененным показателем преломления, которые затрудняют правомерную оценку оптических характеристик. Установлено, что возникновение люминесценции характерно для микрообластей, облученных при частоте следования импульсов в диапазоне 1-1000 кГц, тогда как склонность к поляризационнозависимому двулучепреломлению наблюдалась при значениях частоты от 250 кГц.

Количественный анализ сформированных микрообластей показал, что увеличение частоты следования импульсов лазерного излучения приводит к росту интенсивности сигнала люминесценции на ПЗС-камере люминесцентного микроскопа, а также величины фазового сдвига двулучепреломления. При частоте следования импульсов 250 кГц зафиксированы максимальные значения интенсивности сигнала люминесценции и величины фазового сдвига – 2314 отн. ед. (интенсивность сигнала люминесценции на поминесценции и величины фазового сдвига – 2314 отн. ед. (интенсивность сигнала люминесценции необлученного стекла составила 365 отн. ед.) и ~10 нм соответственно.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что изменение частоты следования импульсов является эффективным инструментом управления оптическими свойствами формируемых микрообластей. Полученные результаты представляют интерес для практической реализации изучаемого материала, в первую очередь, для создания носителей информации нового поколения.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-9290.2016.3) и Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Canioni L., et al., Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass // Optics Letters. 2008. №33. P. 360-362.
- 2. Kelly K.L., et al., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. 107(3):p. 668-677.
- 3. Липатьев А.С., и др. Формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей в фосфатном стекле, содержащем серебро // Стекло и керамика. 2016. №8. С.3-9.
- 4. Eaton S.M., et al., Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate // Optics Express. 2005. Vol.13. №12. P.4708-4716.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE IRON NANOPARTICLES' OPTIC PROPERTIES

Галкина Е.В.¹, Звеков А.А.², Каленский А.В.¹, Никитин А.П.² Galkina E.V., Zvekov A.A., Kalenskii A.V., Nikitin A.P. *1 - Кемеровский государственный университет, kriger@kemsu.ru 2 - ФИЦ угля и углехимии СО РАН, zvekovaa@gmail.com*

Рассчитаны коэффициенты эффективности поглощения и рассеяния электромагнитного излучения с длинами волн 500 и 3390 нм наночастицами железа в зависимости от их радиуса и температуры в рамках теории Ми. Оптические постоянные железа взяты из литературных источников. Показано, что рост температуры приводит к увеличению коэффициента эффективности поглощения и снижению коэффициента эффективности рассеяния при длине волны 3390 нм, при 500 нм ситуация противоположная.

The calculations of absorption and scattering efficiency of electro-magnetic radiation by iron nanoparticles at wavelengths 500 and 3390 nm are carried out in terms of Mie theory with radius and temperature variation. The optical constants are taken from literature sources. It is shown that the temperature rise causes absorption efficiency increasing and scattering efficiency decreasing at the wavelength 3390 nm, while there is an opposite trend at the wavelength 500 nm.

Взаимодействие импульсного лазерного излучения с наносистемами позволяет получать новые материалы с актуальными свойствами [1]. Развиваются двух-импульсные техники лазерной абляции, в которых первый импульс приводит к выбросу материала, а второй, идущий с контролируемой задержкой, изменяет выброшенные нано- и микрочастицы [2]. Кроме того наночастицы металлов способны сенсибилизировать взрывчатые вещества, селективно уменьшая критическую плотность энергии инициирования взрывного разложения наносекундным импульсом неодимового лазера более чем в сто раз, открывая возможности создания безопасного оптического детонатора [3]. Для развития научных основ этих технологий необходим учет температурных зависимостей оптических свойств наночастиц. Цель настоящей работы: исследование влияние температуры на оптические свойства наночастиц железа, включая расчет зависимостей коэффициентов эффективности поглощения и рассеяния света наночастицами железа в вакууме от их радиуса при различных температурах.

Температурные зависимости действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления железа взяты из [4] для значений длины волны 3390 и 500 нм. Увеличение температуры от 293 до 1948 К приводит к росту действительной части показателя преломления при длине волны 3390 нм от 4.1 до 7.4, при этом мнимая часть изменяется в интервале от 8.6 до 9.3. При длине волны 500 нм влияние температуры на комплексный показатель преломления не столь выражено: при температуре 293 К он равен 2.4-3.4i, а при – 1948 К - 2.9-4.0i. На зависимостях наблюдаются резкие изменения в точках полиморфных превращений и плавления железа [4]. Данные различия связываются с преобладанием межзонных электронных переходов при поглощения света в видимой области, влияние на которые температуры незначительно. В инфракрасной области поглощение света связано в основном с внутризонными переходами валентных электронов, поэтому влияние на них увеличения температуры через понижение время релаксации становится более выраженным.

Методика расчета оптических свойств наночастиц металлов в прозрачной матрице приведена в [5]. Рассчитанные зависимости коэффициентов эффективности поглощения и рассеяния от радиуса наночастиц железа при длине волны 3390 нм приведены на рис. 1. Значения абсолютной температуры в градусах Кельвина приведены на вставке. Расчеты выполнены для показателя преломления среды равного 1 (вакуум). При увеличении температуры наблюдается рост коэффициента эффективности поглощения света с длиной волны 3390 нм наночастицами железа во всей области радиусов. В частности амплитуда максимума, наблюдаемого при радиусе наночастиц 514 нм, увеличивается от 0.445 до 0.559.



Рис. 1. Рассчитанные зависимости коэффициентов эффективности поглощения (Q_{abs}) и рассеяния (Q_{sca}) света наночастицами железа от их радиуса при длине волны 3390 нм. Значения температуры приведены на вставке.

Тенденция к увеличению коэффициента эффективности поглощения при росте температуры прослеживается для наночастиц железа с радиусами выше 18 нм. Наибольшее относительное увеличение 1.68 наблюдается для наночастиц с радиусом 121 нм при длине волны 3390 нм. Для наночастиц с радиусом больше 1500 нм коэффициент эффективности поглощения увеличивается на 25% при их нагреве от 293 до 1948 К. Максимум на зависимости *Q_{sca}(R)* при температуре 293 К наблюдается для наночастиц с радиусом 615 нм, амплитуда составляет 2.430. Повышение температуры приводит к уменьшению коэффициента эффективности рассеяния. Наибольшее относительное уменьшение на 8.5% происходит для наночастиц с радиусом 512 нм.



Рис. 2. Рассчитанные зависимости коэффициентов эффективности поглощения (Q_{abs}) и рассеяния (Q_{sca}) света наночастицами железа от их радиуса при длине волны 500 нм. Значения температуры приведены на вставке.

Результаты аналогичных расчетов в случае длины волны 500 нм приведены на рис. 2. Максимальная эффективность поглощения при этой длине волны демонстрируется наночастицами с радиусом 71 нм, составляя *Q*_{abs}=1.313 при *T*=293 К. В этом случае повышение температуры приводит к уменьшению коэффициента эффективности поглощения, в частности амплитуда максимума уменьшается до 1.131 при

Т=1948 К. Наибольшее падение коэффициента эффективности поглощения наблюдается в области малых радиусов, составляя 25%.

Таким образом, характер влияния температуры на оптические свойства наночастиц железа при значениях длины волны 3390 и 500 нм различен, что, вероятно, связано с различной природой вызываемых излучением электронных переходов.

Работа выполнена в рамках договора №03.G25.31.0224 от 03 марта 2017 г. (уникальный идентификатор RF - 17X0123).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. S. H. KANG, S. MHIN, H. HAN, ET AL. // SCIENTIFIC REPORTS. 6 (2016). 38423.
- 2. ZH. XU, Y. LIU, F. REN // COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. 320-321. (2016) 153–180.
- 3. Б.П. АДУЕВ, Д.Р. НУРМУХАМЕТОВ, Р.И ФУРЕГА. И ДР. // ХИМ. ФИЗИКА, 32:8, (2013). 39 -43.
- 4. К.М. ШВАРЕВ, В.С. ГУЩИН, Б.А. БАУМ // ТЕПЛОФИЗИКА ВЫС. ТЕМП. 16:3 (1978). 520-525.
- А.В. КАЛЕНСКИЙ, А.А. ЗВЕКОВ, А.П. НИКИТИН И ДР. // ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. 118:6 (2015). 1012– 1021.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА РАШБЫ В BITEX (X=BR, CL, I) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СПИНТРОНИКЕ INVESTIGATION OF THE RASHBA EFFECT IN BITEX (X=BR, CL, I) FOR SPINTRONICS APPLICATION

Гвоздовский Д. Ч., Баранова М. С.

Hvazdouski D. C., Baranava M. S.

Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, gvozdovsky@bsuir.by, baranova@bsuir.by

Используя квантово-механическое моделирование, исследованы электронные энергетические спектры квазидвумерных систем с учетом спин-орбитального взаимодействия (SOI, spin orbital interaction) в которых реализуются условия возникновения расщепления Рашбы: BiTeCl, BiTeBr, BiTel. Проанализирована возможность внедрения подобных материалов в устройство спинового транзистора.

In present work have been study band structures of systems with Rashba-type splitting of energy bands (BiTeCl, BiTeBr, BiTeCl) via quantum-mechanical simulation. Studied systems have been analyzed as materials of spin transistor.

In the last decade, spintronics has become a priority direction for micro- and nanoelectronics element base development. Appropriate choice of materials and structures based on these materials has been one of the main scientific issues faced by the researchers.

Consequently, particular interest has arisen in relation to materials, which exhibit the Rashba effect [1]. This effect appears in systems with inversion symmetry breaking. It may give rise to electron state splitting even without influence of external magnetic field.

Furthermore, a typical spin transistor still has not been implemented experimentally. The spin-transistor construction, proposed by Datta and Das, is very similar to the conventional field-effect transistor, where the spin-orbit interaction in channel is tuned by gate voltage, which is the Rashba effect [2-4].

Until now, spin-transistor samples that have been manufactured in laboratory conditions and are based on the Rashba effect have a number of disadvantages, which are primarily associated with low efficiency of used materials.

It is known that the inversion symmetry condition, that is one of the possible reasons for the emergence of the Rashba effect, is observed in materials with wurtzite, zins-blende and 2D structures, and in structures, that are

grown along crystallographic directions, that ensure the quantum well formation [5-10].

Theoretical description of the Rashba effect have been done, using results of ab initio simulation of structural, electronic and magnetic properties via VASP (Vienna Ab initio Simulation Packag). We selected the compounds BiTeCl, BiTeBr, BiTeI which are stable in the 2D phase, semiconductors and have a wurtzite structure.

The software package VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) was chosen as the research tool. VASP is a computer program for the simulation of the atomic scale materials, e.g. electronic structure calculations and quantum-mechanical molecular dynamics, using projector-augmented-wave method and a plane wave basis set [11]. The basic methodology is density functional theory (DFT). Simulation was carried out by using GGA exchange-correlation functional. Cut-off energy has been set 500 eV. The loop K-G-M was selected for the band calculation. Convergence criterion was considered achieved when the difference between two steps was less than 10⁻⁶. SCF calculation was performed taking into account the SOI.

Fig. 1 present the band structures of BiTeCl, BiTeBr, BiTeI single layers. We can see the Rashba splitting in the band structure near Γ, M and K points which are time reversal invariant moment of the hexagonal lattice.



Fig. 1 – Band structures of BiTeCl, BiTeBr, BiTel with SOC

When the SOI is switched on the energy bands are spin splitted and the same time the valence band maximum is shifted away from the hight symmetry Γ point. Studied structures have ideal Rashba electron gas, i.e. there are no other energy states close to the Fermi level except Rashba states. Also this have wide width of band gap (0,8 - 1,0 eV). Thereby, BiTeCl, BiTeBr, BiTeI can be considered as materials with potential further investigation in spintronics.

This work was supported by the grants 2.53 of Belarusian National Scientific Research Program "Physical Materials Science, Novel Materials and Technologies" and 3.02 Belarusian National Scientific Research Program "Convergence 2020".

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 RASHBA, E. I. PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS WITH AN EXTREMUM LOOP. CYCLOTRON AND COMBINATIONAL RESONANCE IN A MAGNETIC FIELD PERPENDICULAR TO THE PLANE OF THE LOOP. SOV. PHYS. SOL. STATE 2, 1109–1122 (1960).

- 2. BYCHKOV, Y. A. & RASHBA, E. I. PROPERTIES OF A 2D ELECTRON-GAS WITH LIFTED SPECTRAL DEGENERACY. JEPT LETT 39, 78–81 (1984).
- 3. MANCHON, A., KOO, H. C., NITTA, J., FROLOV, S. M. & DUINE, R. A. NEW PERSPECTIVES FOR RASHBA SPIN-ORBIT COUPLING. NAT. MATER. 14, 871–882 (2015).
- GO, D, JAN-PHILIPP HANKE, PATRICK M. BUHL, FRANK FREIMUTH. TOWARD SURFACE ORBITRONICS: GIANT ORBITAL MAGNETISM FROM THE ORBITAL RASHBA EFFECT AT THE SURFACE OF SP-METALS, SCIENTIFIC REPORTS 7, 46742 (2017).
- 5. LUO, J., MUNEKATA, H., FANG, F. F. & STILES, P. J. EFFECTS OF INVERSION ASYMMETRY ON ELECTRON-ENERGY BAND STRUCTURES IN GASB/INAS/GASB QUANTUM-WELLS. PHYS. REV. B 41, 7685–7693 (1990).
- 6. DAS, B., MILLER, D. C., DATTA, S., REIFENBERGER, R., HONG, W. P., BHATTACHARYA, P. K., SINGH, J. & JAFFE, M. EVIDENCE FOR SPIN SPLITTING IN X GA1-X AS/IN0.52AL0.48AS HETEROSTRUCTURES AS B→0. PHYS. REV. B 39, 1411–1414 (1989).
- 7. DIL, J. H. ET AL. RASHBA-TYPE SPIN-ORBIT SPLITTING OF QUANTUM WELL STATES IN ULTRATHIN PB FILMS. PHYS. REV. LETT. 101, 266802 (2008).
- 8. YAJI, K. ET AL. LARGE RASHBA SPIN SPLITTING OF A METALLIC SURFACE-STATE BAND ON A SEMICONDUCTOR SURFACE. NAT. COMMUN. 1, 17 (2010).
- 9. WANG T.H. WIDE-RANGE IDEAL 2D RASHBA ELECTRON GAS WITH LARGE SPIN SPLITTING IN BI2SE₃/MOTE₂ HETEROSTRUCTURE. NPJ COMPUTATIONAL MATERIALS 3, 5 (2017).
- 10. ZHONG, S., MOORE, J. E. & SOUZA, I. GYROTROPIC MAGNETIC EFFECT AND THE MAGNETIC MOMENT ON THE FERMI SURFACE. PHYS. REV. LETT. 116, 077201 (2016).
- 11. KRESSE, G. VASP THE GUIDE: TUTORIAL / G. KRESSE, M. MARSMAN, J. FURTHMÜLLER VIENNA: UNIVERSITY OF VIENNA, 2014 209 P.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ PD-M/СИБУНИТ (M: GA, ZN, AG) КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗОГО СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

THE INFLUENCE OF THE HYDROGEN TREATMENT TIME OF PD-M/SIBUNIT (M: GA, ZN, AG) CATALYSTS ON THEIR PROPERTIES IN LIQUID-PHASE SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE

Глыздова Д.В¹., Тренихин М.В²., Леонтьева Н.Н¹., Смирнова Н.С³., Храмов Е.В⁴.,

Шляпин Д.А¹., Цырульников П.Г.

Glyzdova D.V.¹, Trenikhin M.V², Leont'eva N.N¹, Smirnova N.S³, Khramov E.V⁴, Shlyapin D.A.¹, Tsyrul'nikov P.G.

1 - Россия, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

2 - Россия, Омский государственный технический университет

3 - Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

4 - Россия, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" omsk-glvzdova@mail.ru

Исследовано влияние продолжительности восстановления в водороде на свойства Pd/Сибунит и Pd-М/Сибунит (M: Ga, Zn, Ag) катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен. Установлено, что увеличение времени восстановления от 1 до 5 ч приводит к увеличению активности и селективности модифицированных катализаторов, что, предположительно, связано с формированием дополнительного количества активных и селективных биметаллических фаз (Pd₂Ga, PdZn и Pd_{0.46}Ag_{0.54}).

The influence of the duration of reductive treatment in a hydrogen stream on the properties of Pd/Sibunit and Pd-M/Sibunit (M: Ga, Zn, Ag) catalysts in the liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene was

investigated. It has been established that increasing of reduction time from 1 to 5 h leads to enhanced activity and selectivity of the modified catalysts, which is presumably associated with the formation of an additional amount of active and selective bimetallic phases (Pd₂Ga, PdZn and Pd_{0.46}Ag_{0.54}).

Данная работа является продолжением цикла исследований, посвященных разработке каталитических систем для процесса жидкофазного селективного гидрирования ацетилена, который является ключевой стадией технологии фирмы Synfuels Int. Inc. по превращению природного и попутного нефтяных газов в этилен и/или высокооктановые компоненты моторных топлив [1, 2]. Перспективным катализатором гидрирования может выступать нанесённый палладий, модифицированный металлом IB, IIB или IIIA подгруппы [3, 4]. Однако, вопрос о влиянии условий восстановления таких систем на состав, структуру активного компонента и, соответственно, на каталитические характеристики в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен остаётся не до конца изученным.

Целью работы было исследование состояния активного компонента и модификатора в катализаторах Pd/Сибунит и Pd-M/Сибунит (M: Ga, Zn, Ag) в зависимости от продолжительности восстановительной термообработки, а также установление корреляций с каталитическими свойствами в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен. В качестве носителя выбран углеродный материал Сибунит (S_{БЭТ} = 325 м²/г), который характеризуется практически полным отсутствием сильных льюисовских кислотных центров, способствующих увеличению скорости образования олигомеров [5].

Способ приготовления катализаторов (0,5 масс.% палладия, Pd:M=1) включал пропитку носителя по влагоёмкости совместным водным раствором нитратов палладия и модификатора, сушку на воздухе в течение 2 ч при 120°С (сушку Pd-Ag катализаторов проводили при 25°С (в темноте)), восстановление в токе водорода (60 мл/мин) при 500°С (для Pd-Ag/Сибунит – при 300°С) [6]. Продолжительность восстановления варьировалась и составляла 1, 3, 4 или 5 часов. Каталитические испытания по гидрированию модельной газовой смеси (4 об.% C₂H₂ и 96 об.% H₂), проводили при 55°С в среде N-метилпирролидона в безградиентном встряхиваемом проточном реакторе. Концентрацию реагентов и продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии (детектор ДИП).

Морфологию и структуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Для изучения состава нанесённых металлических частиц, формирующихся при разной длительности восстановительной обработки Pd-M/Сибунит катализаторов, применяли методы рентгеновского микроанализа (EDX), рентгенофазового анализа (РФА), а также метод электронографии.

Результаты каталитических испытаний (рис. 1) показали, что увеличение продолжительности восстановления для Pd/Сибунит приводит к понижению степени превращения ацетилена примерно на 40 отн. %. Для катализаторов, модифицированных галлием и серебром, наоборот, наблюдается повышение конверсии на 50 и на 55 отн. %, соответственно. На цинковую (наиболее активную) систему влияние этого фактора незначительно. При этом для модифицированных катализаторов с увеличением времени восстановления установлен рост селективности образования этилена от 10 до 40 отн.% в зависимости от используемого модификатора.

60



Рис. 1. Зависимость степени превращения ацетилена (X_{C2H2}) (а) и селективности по этилену (S_{C2H4}) (б) Рd/Сибунит и Pd-M/Сибунит катализаторов от продолжительности термообработки в H₂

Выявленные различия в каталитическом действии Pd-M-систем и монометаллического Pd-катализатора обусловлены изменением состава активного компонента при введении модификатора. Ранее, с применением PФA, нами было доказано, что в исследуемых Pd-M/Сибунит (M: Ga, Zn, Ag) катализаторах (твосст = 3 ч) формируются фазы биметаллических соединений: неупорядоченный твёрдый раствор, близкий к Pd₂Ga, фаза PdZn и неупорядоченный биметаллический сплав Pd_{0,46}Ag_{0,54} [7]. Анализ образцов электронографическим методом, а также методом рентгеновского микроанализа также подтвердил образование совместных фаз в Pd-M образцах.

Кроме того, согласно данным ПЭМВР, модифицирование палладия в Pd/Сибунит катализаторе, независимо от длительности восстановления, сопровождается уменьшением среднего размера нанесённых частиц в 1,5 – 2 раза (рис. 2). Большая дисперсность (наряду с образованием более активных биметаллических фаз) может объяснить более высокую активность Pd-M/Сибунит катализаторов по сравнению с монометаллическим образцом. Вместе с тем, значительное подавление активности палладия при введении серебра, вероятно, вызвано уменьшением способности палладия к адсорбции непредельных соединений [8].

Наблюдаемый рост селективности модифицированных катализаторов при увеличении времени восстановления в водороде, вероятно, связан с формированием дополнительного количества биметаллических фаз. Для подтверждения выдвинутой гипотезы и оценки динамики формирования фазы интерметаллида в зависимости от продолжительности термообработки Pd-Zn-катализатор (т_{восст} = 1,3,4,5 ч) дополнительно исследовали методом РФА (сопоставление вели по соотношению интенсивностей рефлексов на дифрактограммах, обусловленных присутствием фазы PdZn интерметаллида).



Рис. 2. Микрофотографии Pd/Сибунит (а) и Pd-Zn/Сибунит (б) катализаторов (свосст = 5 ч; d межплоскостные расстояния; d_{reop}(Pd) = 0,225 нм, d_{reop}(PdZn) = 0,219 нм)

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН. СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. M.M. Johnson, E.R. Peterson, S.C. Gattis. US Patent 8410015 B2. Process for liquid phase hydrogenation.2013.
- 2. M.M. Johnson, E.R. Peterson, S.C. Gattis. US Patent 8460937 B2. Catalyst formulation for hydrogenation. 2013.
- Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // Успехи химии. 2009. С. 248 - 265.
- 4. Childers DJ., Schweitzer N.M., Kamali Shahari S.M., Rioux R.M., Miller J.T., Meyer RJ. Modifying structuresensitive reactions by addition of Zn to Pd // Journal of Catalysis. 2014. V. 318, P. 75 – 84.
- 5. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа Сибунит // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 609-620.
- Смирнова Н.С., Глыздова Д.В., Гуляева Т.И., Темерев В.Л., Кривенцов В.В., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г., Катализаторы Pd-M/Сибунит (M: Ga, Zn, Ag) для реакции жидкофазного гидрирования ацетилена // Тезисы докладов XXIX Научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – 2015. - 141 с.
- 7. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Вершинин В.И., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. Синтез и исследование нанесённых на Сибунит Pd-Ga, Pd-Zn и Pd-Ag катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена // Кинетика и катализ. 2017.- Т. 58. № 2. С. 152 158.
- 8. Huang D.C., Chang K.N., Pong W.F., Tseng P.K., Hung K.J., Huang W.F. Effect of Ag-promotion on Pd catalysts by XANES // Catalysis Letters. 1998. V. 53, P. 155 159.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ЕВРОПИЕМ SYNTHESIS AND STRUCTURE OF MAGNESIUM ALUMINUM SPINEL NANOPOWDERS DOPED WITH EUROPIUM

Гольева Е.В.^{1,2}, Колесников И.Е.³, Михайлов М.Д.¹

Golyeva E.V.¹², Kolesnikov I.E.³, Mikhailov M.D.¹

1 - Россия, АО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

2 - Россия, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург ³Россия, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург qolyeva elena@qoi.ru, lena.ftim@qmail.com

Синтезированы нанокристаллические порошки алюмомагниевой шпинели (AMШ) MgAl₂O₄, легированной ионами трехвалентного европия Eu³⁺ модифицированным методом Печини. Исследовано влияние условий синтеза (температуры и времени термической обработки) и концентрации ионов европия на морфологические, структурные и люминесцентные свойства порошков. Определены оптимальные условия их синтеза. Получены устойчивые коллоидные растворы наночастиц MgAl₂O₄: Eu³⁺. Исследование влияние окружающей среды на характеристики люминесценции наночастиц MgAl₂O₄: Eu³⁺.

Актуальной задачей нанотехнологии является поиск и создание новых материалов с повышенными функциональными свойствами для применения в новейших отраслях науки и техники. Нанокристаллические порошки алюмомагниевой шпинели (АМШ), легированной ионами европия (Eu³⁺), представляют значительный интерес для задач современного материаловедения ввиду их особых физико-химических свойств. Высокая температура плавления, термостойкость, механическая прочность, прозрачность в видимой и инфракрасной области спектра делают АМШ перспективным материалом для создания новых оптических элементов и устройств на ее основе. Она широко применяется для таких технологических приложений, как броневая оптическая керамика, литиевые аккумуляторы, катализ, датчики температуры, доставка лекарственных средств. АМШ рассматривается также как перспективная принимающая матрица для ионов трехвалентного европия (Eu³⁺). Легируя матрицу АМШ Eu³⁺, можно не только получить эффективный красный фотолюминофор, но и исследовать, а также целенаправленно менять ее структуру, и, следовательно, связанные с ней функциональные свойства.

Целью настоящей работы – синтез нанопорошков алюмомагниевой шпинели MgAl₂O₄: Eu³⁺ и исследование их физико-химических свойств. Для синтеза нанокристаллических порошков MgAl₂O₄ был разработан модифицированный метод Печини (с использованием дополнительной термообработки в расплаве хлорида калия).

Установлено, что структура и люминесцентные свойства нанокристаллических порошков MgAl₂O₄: Eu³⁺ зависят от концентрации ионов европия в них. С увеличением концентрации ионов Eu³⁺ наблюдается сжатие кристаллической структуры AMШ (постоянная элементарной структуры кристаллической структуры уменьшается) и ее разупорядочение. Предполагается, что часть ионов Eu³⁺ вытесняется на поверхность шпинели, а оставшаяся часть для того, чтобы полностью встроиться в структуру, сильно сжимает ее, в результате чего и происходит уменьшение параметров *a* (постоянной элементарной ячейки кристаллической структуры) и *d* (размеров областей когерентного рассеяния, OKP). Сжатие структуры, вероятно, обусловлено стремлением ионов европия получить окружение с характерным для него высоким координационным числом. На дифрактограммах обнаружено уменьшение интенсивности дифракционных линий и их уширение с ростом концентрации Eu³⁺. Анализируя полуширины линий и положения углов дифракции, был сделан вывод, что уширение соответствующих дифракционных полос обусловлено малым размером OKP в образцах.

С помощью РФА продемонстрировано, что ионы европия полностью растворяются в структуре АМШ вплоть до концентрации 20 мол.%. Начиная с 30 мол.%, начинают появляться посторонние фазы. За растворимость в данном случае принята предельная концентрация Eu³⁺, выше которой образуются сторонние

фазы, помимо основной – MgAl₂O₄.

Показано, что растворимость ионов Eu³⁺ зависит не только от их концентрации, но и от температуры синтеза порошков MgAl₂O₄: Eu³⁺. В образцах MgAl₂O₄: Eu³⁺ (10 мол.%) при температурах 950 °C и выше образуется фаза EuAlO₃. Таким образом, растворимость ионов трехвалентного европия в матрице AMШ зависит от температуры отжига порошков, уменьшаясь с ростом температуры спекания. Эта тенденция противоречит большинству случаев роста растворимости примесей в макрокристаллах с увеличением температуры и является, по-видимому, отличительным свойством наночастиц и нанокристаллических материалов.

Получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции при разных способах возбуждения образцов и для каждого случая определены оптимальные концентрации ионов Eu³⁺ (рис. 1).



*Рис. 1. Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанопорошков MgAl*₂O₄: *Eu*³⁺ при длинах волн возбуждения а) λ_{ex}=260 нм, б) λ_{ex}=393 нм

Проведено исследование влияния различных условий синтеза (температуры и времени термической обработки) на морфологические, структурные и люминесцентные свойства нанопорошков. Установлено, что с увеличением температуры термообработки уменьшается интенсивность люминесценции и растворимость ионов европия в матрице АМШ. Также определено, что длительность отжига порошков существенным образом не влияет на размер, структуру и морфологию поверхности нанокристаллических порошков АМШ, легированной европием. Увеличение температуры отжига приводит к уменьшению интенсивности люминесценции (рис. 2). Такое изменение находится в противоречии с обычно сообщаемыми данными для наноматериалов, легированных РЗИ. Хорошо известно, что повышение температуры прокаливания приводит к образованию более совершенной кристаллической структуры наночастиц и к уменьшению числа ОН⁻ групп, которые являются сильными тушителями люминесценция. Более правильная кристаллическая структура шпинели затрудняет внедрение ионов Eu3* из-за значительных различий между ионными радиусами катионов Mq²⁺, Al³⁺ и Eu³⁺. Таким образом, формирование более совершенно кристаллической структуры приводит к снижению интенсивности люминесценции в образцах MgAl₂O₄: Eu³⁺. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что взаимосвязь интенсивности люминесценции с температурой отжига определяется двумя разнонаправленными факторами (степенью совершенства кристаллической структуры и ОН⁻ группами), но в данном случае кристаллическая структура оказывает более сильное влияние по сравнению с OHгруппами.



Рис. 2. Спектры люминесценции (б) образцов MgAl₂O₄: Eu³⁺ (2 мол.%), полученных при разной температуре вторичного прокаливания T₂

Исходя из влияния условий синтеза на структуру, морфологию поверхности и люминесцентные свойства нанопорошков АМШ, легированной европием, определены оптимальные условия их синтеза: T₁ = 500 °C 1 час, T₂ = 950 °C 1.5 часа.

Для образцов MgAl₂O₄: Eu³⁺ (2 мол.%) была также исследована кинетика затухания люминесценции и определены времена жизни возбужденного состояния ионов европия τ в зависимости от температуры вторичного прокаливания T₂. Интенсивность люминесценции измерялась на длине волны λ_{em}=615 нм (переход ⁵D₀-⁷F₂) при использовании в качестве возбуждающего излучения длины волны λ_{ex}=393 нм. Кривые затухания люминесценции могут быть аппроксимированы двухэкспоненциальной зависимостью:

$$I = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} , (1)$$

где т₁ и т₂ – наблюдаемые времена жизни уровня ⁵D₀. Наличие двух компонент и двухэскпоненциональной зависимости кривых затухания связано с различными позициями, которые занимают ионы Eu³⁺ в структуре AMШ и которые отличаются между собой кристаллографической симметрией. Более длительное время жизни возбужденного состояния можно отнести к более симметричной позиции, где 4f-4f переход является запрещенным согласно правилам отбора, в то время как более короткое время связано с несимметричной позицией ионов европия, где запрет частично снимается. Таким образом, люминесценция с временем жизни т₁≈1.7 мс обусловлена ионами Eu³⁺, занимающими тетраэдрические позиции катионов Mg²⁺ без центра инверсии, в то время как люминесценция с т₂≈0.4 мс связана с ионами Eu³⁺, занимающими октаэдрические позиции катионов Al³⁺ с инверсионной симметрией. Полученные результаты согласуются с литературными данными. Усредненное время жизни возбужденного состояния практически не меняется (т≈1.35 мс) вплоть до T₂=1100 °C, а затем наблюдается его резкое снижение до т≈0.6 мс.

В работе также исследовано влияние окружающей среды на люминесцентные свойства наночастиц MgAl₂O₄: Eu³⁺. Установлено, что время жизни возбужденного состояния ионов европия в AMШ уменьшается с увеличением показателя преломления среды, в которую помещены наночастицы. Экспериментальная зависимость находится в хорошем соответствии с теорией. Полученные результаты являются принципиально новыми для исследуемых матриц и ранее в литературе не отмечены. Они могут быть полезными как для фундаментальных исследований, так и для практических приложений.

Измерения характеристик образцов проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Инновационные технологии композитных материалов», а также кафедры «Физико-химия и технологии микросистемной техники» СПбПУ.

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА THE SYNTHESIS OF THE FERRO-MOLIBDENIC CATALYST FOR PRODUCTION OF FORMALDEHYDE

Дао К.К., Ильин А.А., Шарипова А.О., Румянцев Р.Н., Петухова К.А. Горянская В.А. Dao K.K., Ilin A.A., Sharipova A.O., Rumyantsev R.N., Petuhova K.A., Goryanskaya V.A. *Российская Федерация, Ивановский государственный химико-технологический университет, rnr86@yandex.ru*

В работе с помощью метода рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализа, а также Мессбауэровской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследуются процессы механохимического и гидротермального синтеза оксидного железомолибденового катализатора для окисления метанола в формальдегид. Выявлено влияние механической активации на процесс формирования фазы молибдата железа. Определены оптимальные условия его синтеза. Исследования каталитической активности показали, что по своим свойствам полученные катализаторы не уступают известным промышленным аналогам.

In this scientific work using the X-ray diffraction, X-ray diffraction, synchronous thermal analysis method, as well as Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy, processes of mechanochemical and hydrothermal synthesis of an oxide iron-molybdenum catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde are studied. The influence of mechanical activation on the formation of the molybdate phase of iron is revealed. Optimum conditions for its synthesis are determined. Studies of catalytic activity have shown that the properties of the catalysts obtained are not inferior to known industrial analogues.

Железомолибденовый катализатор представляет собой систему на основе молибдата железа(III) с добавлением оксида молибдена, который находится как в свободном состоянии, так и в виде твердого раствора MoO₃ в Fe₂(MoO₄)₃. Применение этого катализатора позволяет осуществить синтез при более низкой температуре процесса и получить на выходе высоконцентрированный формальдегид с достаточно низким содержанием метанола и муравьиной кислоты, по сравнению с использованием серебряных катализаторов. Избыток оксида молибдена в контакте необходим для поддержания стехиометрического состава поверхности в процессе эксплуатации, когда происходит унос молибдена в виде его летучих соединений с метанолом. При использовании керамического метода синтеза катализатора процесс твердофазного взаимодействия α-Fe₂O₃ с MoO₃ с образованием фазы Fe₂(MoO₄)₃ необходимо осуществлять при температуре 600°С, что приводит к снижению величины поверхности и понижению каталитической активности. В работе исследуются процессы твердофазного синтеза молибдата железа с использованием интенсивных механических воздействий в мельницах с ударно-сдвиговым характером воздействия с последующей термической обработкой.

Показано, что в процессе механической активации оксидов Fe₂O₃ и MoO₃ в вибрационной мельнице, взятых при мольном соотношении 1:3 происходит уменьшение размеров областей когерентного рассеяния оксида молибдена, с 26 до 10 нм и образование высокодисперсной фазы Fe₂O₃, обладающий супермагнитными свойствами. Установлено, что формирование кристаллической фазы Fe₂(MoO₄)₃ происходит на стадии термической обработки при температуре не менее 400°С. Выявлено, что при введении избыточного количества MoO₃, образование новых фаз не наблюдается вплоть до соотношения Mo/Fe = 2,1

Исследования каталитической активности показали, что максимальную производительность по формальдегиду (12,83 мкмоль/г·с), проявляет образец Fe-Mo катализатора, полученные при атомном соотношении Mo/Fe=2,1, что связано с максимальным развитием поверхности катализатора.

Установлено, что использование в качестве сырья гептамолибдена аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O нежелательно, так как в условиях механической активации он разлагается с выделением влаги и дальнейшим протеканием процессов структурообразования и агрегирования.

Показана возможность гидротермального синтеза Fe-Mo катализатора при температуре 120-160°С и давлении 0,1-10 МПа. Катализатор, полученный с использованием данного метода, обладает достаточно высокой каталитической активностью.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ. Проект 3.1371.2017/4.6 (в части механохимического синтеза) и частичной поддержке частичной поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1 (в части гидротермального синтеза). При выполнении исследования привлекались ресурсы центра коллективного пользования научным оборудованием «ИГХТУ».

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОФАЗНОЙ СРЕДЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ REDUCTION OF METAL NITRATES IN THE LIQUID PHASE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Джафарова С.Т.¹, Меджидов А.А.¹, Ялчин Б.², Фаттулаева П.А.¹, Агаева С.А.¹, Аббасов М.Г.¹ Jafarova S.T, Medjidov A., Yalcin B., Fattulayeva P.A., Aqayeva S.A., Abbasov M.G.

1 - Институт Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Ф.Нагиева НАНА, г.Баку 2 - Университет Мармара, Химический факультет, г.Стамбул

rsevil7@gmail.com

Academician M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS of Azerbaijan Faculty of Arts and Sciences Department of Chemistry of Marmara University, Goztepa, Istanbul-Turkey

Исследован процесс гидротермального разложения нитратов (Со, Со-Си, Со-Ni и Со-Си – Al) в присутствии полиолов (этиленгликоля и глицерина), формальдегида, муравьиной кислоты в интервале температур 200-350°С. Установлено, что на стадии гидротермальной обработки возможно формирование в зависимости от условий синтеза высокодисперсных Си – Со – Al и Си – Со оксидных систем и/или с примесью металлической меди, и металлических Со-Ni частиц. Продукты реакции охарактеризованы физикохимическими методами: РФА, СЭМ, спектроскопия в ИК и УФ области.

The process of hydrothermal decomposition of nitrates (Co, Co-Cu, Co-Ni and Co-Cu-Al) in the presence of polyols (ethylene glycol and glycerol), formaldehyde, formic acid in the temperature range 200-350°C was studied. It is established that at the stage of hydrothermal treatment it is possible to form oxide systems and / or with of metallic copper, and metallic Co-Ni particles depending on the synthesis conditions of highly dispersed Cu-Co-Al and Cu-Co. The reaction products are characterized by physicochemical methods: XRF, SEM, spectroscopy in the IR and UV regions.

Оксидные металлические системы широко используются как в качестве катализаторов для различных процессов, так и в технике в качестве катодов в электрических батареях. Каталитическая активность и энергетическая емкость этих батарей может быть существенно повышена при использовании высокодисперсных наноразмерных компонентов.

В данной работе представлены результаты по получению наноразмерных порошков оксидов и металлических частиц из соответствующих кристаллогидратов нитратов металлов, при их индивидуальном (Co) и совместном (Co-Cu, Co-Ni и Co-Cu – Al) присутствии.

Реакция проводилась в стальном автоклаве при температурах 200-350°С с использованием в качестве восстановителей этиленгликоля, глицерина, формальдегида и муравьиной кислоты. При полном окислении восстановителя, например глицерина, реакция протекала по схеме:

 $7M(NO_3)_2 + 6HOCH_2CHOHCH_2OH \rightarrow 7M^0 + 18CO_2 + 7N_2 + 24H_2O$

Действительно, при температурах 250°С и выше при восстановлении нитрата кобальта этиленгликолем наблюдалось образование оксидов кобальта. При более низких температурах в основном получались оксалаты (избыток восстановителя), в меньшем количестве формиаты. На рисунке представлен результат рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов восстановления нитрата кобальта. Интерпретация полученных данных указывает на наличие единственной фазы кубического оксида кобальта Со₃O₄. На электронно-микроскопических изображениях видны шарообразные частицы. При восстановлении Co-Cu системы образуются оксидные частицы кобальта и металлической меди. При совестном присутствии нитратов кобальта и никеля образуются наноразмерные металлические частицы (30-60 нм).



Работа выполнена при финансовой поддержке фонда SOCAR (грант № 07 с 15.10.2014- 15.10.2016), научно-исследовательского проекта Университета Мармара (проект-FEN-A-120514-0152).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМИЧЕСКИ УПРОЧНЯЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ И СКАНДИЕМ INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF THERMALLY STRENGTHENED ALUMINUM-

BASED ALLOYS DOPED WITH CALCIUM AND SCANDIUM

Дорошенко В.В., Белов Н. А., Наумова Е.А., Базлова Т.А.

Doroshenko V.V., Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A.

Россия, НИТУ «МИСиС», v.doroshenko@mail.ru, nikolay-belov@yandex.ru, jan73@mail.ru, tbazlova@mail.ru,

Аннотация: В работе исследовались группы сплавов на основе системы Al-Ca с добавками Sc, Zn, Mg, Fe, Si, Ni, Mn и Zr. С помощью современных компьютерных программных продуктов и оборудования изучали структуру и фазовый состав. Выявлено, что по своему строению Ca-содержащие эвтектики обладают большей дисперсностью, чем силумины. Показано, что применение скандия в качестве упрочняющей добавки после термообработки позволяет добиться существенного упрочнения. Исследование технологических свойств (горячеломкость, жидкотекучесть, деформируемость) позволило обосновать принципиальное использование Ca-содержащих алюминиевых сплавов для получения сложнофасонных отливок как при литье, так и при деформации.

Abstract: We investigated the groups of alloys based on the Al-Ca system with additives Sc, Zn, Mg, Fe, Si, Ni, Mn and Zr. With the assistance of modern computer software products and equipment, structure and phase composition were studied. It was found that Ca-containing eutectics are more dispersed in their structure than silumines. It is shown that applying of scandium as a reinforcing additive after heat treatment makes it possible to achieve significant hardening. Investigation of technological properties (hot brittleness, fluidity, deformability) allowed proving the principal use of Ca-containing aluminum alloys to produce complex moldings both in casting and in deformation.

Наличие у алюминиевых сплавов уникального сочетания эксплуатационных характеристик позволят находить им все новые применения в современном мире и занимать первое место в мире по производству и потреблению среди цветных металлов.

Одну из групп алюминиевых сплавов составляют литейные сплавы, к которым относят такие, которые содержат большое количество эвтектической составляющей. Среди промышленных алюминиевых сплавов к ним относятся силумины (на базе алюминиево-кремниевой эвтектики), которые нашли очень широкое применение. Однако уровень прочностных свойств не всегда соответствует современным требованиям. А наиболее прочные из литейных сплавов на базе систем Al-Cu (типа AM5) и Al-Zn-Mg-Cu (BAЛ12) имеют низкую технологичность при литье фасонных отливок. Таким образом, при разработке новых сплавов следует учитывать хорошее сочетание как механических, так и технологических свойств.

В качестве перспективных добавок для создания алюминиевых сплавов нового поколения предлагаются кальций и скандий. По содержанию в земной коре (3,6 масс. %) Са занимает 3 место среди всех металлов, уступая только Al и Fe. Ero плотность составляет 1542 кг/м³, поэтому он способен облегчить вес изделий из алюминиевых сплавов. Эвтектика Al-Ca обладает большей дисперсностью по сравнению с Al-Si эвтектикой, что позволяет реализовать наилучшее сочетание технологичности и механических свойств. Добавка Sc в алюминиевые сплавы способствует формированию (при нагреве) наночастиц фазы Al₃Sc (L1₂), которые позволяют добиться существенного упрочнения, даже без использования стадии закалки.

Целью исследований в данной работе является изучение структурных составляющих и литейных свойств, а также таких характеристик, как твердость и электропроводность сплавов на основе системы Al-Ca с добавками Sc, Zn, Mq, Fe, Si, Ni, Mn и Zr.

Для экспериментального изучения были получены сплавы следующих систем: Al-Ca-Sc-X (где X - Zn, Mg, Cu, Si, Fe, Ni, Mn, Zr), для сравнения свойств: Al-Mg, Al-Cu, Al-Si. Плавку осуществляли в электропечи сопротивления фирмы LAC в графитошамотных тиглях. Все сплавы готовили на основе алюминия высокой чистоты A99 (ГОСТ 11069-2001). Легирующие компоненты вводились в расплав как в чистом виде (кальций, цинк, магний, медь, кремний), так и в виде лигатур на основе алюминия (Al-10%Fe, Al-20%Ni, Al-10%Mn, Al-15%Zr и Al-2%Sc). Разливку осуществляли в графитовую форму при температуре 730-740 °C, получая плоские отливки с размерами 15х60х180 мм (скорость охлаждения при кристаллизации составляла около 10 К/с). Из полученных отливок вырезали образцы, которые и были объектом исследования.

После предварительных исследований, заключавшихся в выплавке образцов с различным элементным составом и последующем анализе структуры (влияние четвертого компонента на морфологию и способность (Al) к дисперсионному твердению, образование тройных интерметаллидов типа AlCaX), для дальнейших экспериментов были определены составы групп сплавов системы Al-Ca-Sc-X, представленные в таблице 1.

Сплав	Шихтовые материалы	Оборудование и инструмент
Al-6Ca-0,3Sc-10Mg	А99, Мг90, ЦО, КрО, Al-10Fe,	Электропечь сопротивления, плавильный
Al-4Ca-0,3Sc-12Zn	Al-20Ni, Al-10Mn, Al-18Ca,	инструмент, тигли графитошамотные, графитовые
Al-6Ca-0,3Sc-0,6Si	Al-2Sc	изложницы, средства для измерения температуры,
Al-6Ca-0,3Sc-0,7Fe		проба на горячеломкость «арфа», муфельные
Al-6Ca-0,3Sc-3Ni		электрические печи
Al-7Ca-0,3Sc-1Mn		

Таблица 1 – Объекты и средства исследования

К основным литейным свойствам сплавов относят: жидкотекучесть, усадку сплавов, склонность к образованию трещин, газопоглощение, ликвацию. Поскольку именно эти характеристики являются основными для литейных сплавов, было проведено исследование показателей горячеломкости и жидкотекучести экспериментальных композиций на основе системы Al-Ca и сплавов сравнения, представленных на рисунке 1а,б.

Из сплавов выбранных систем заливали пробы на горячеломкость «арфа» (см. Рис. 1), а также образцы подвергали ступенчатой термообработке и измеряли твердость по Бринеллю (Рис. 2).



Рис. 1 – Пример отливки

а) пробы «Арфа» на горячеломкость, б) U-образной пробы на жидкотекучесть







а) Al-6Ca-0,3Sc-10Mg; б) Al-7Ca-0,3Sc-1Mn Рис. 3 – Примеры литых структур сплавов (СЭМ)

В результате, пришли к заключению, что:

1. Исследованы технологические свойства Са-содержащих сплавов (горячеломкость, жидкотекучесть). Наихудшей горячеломкостью обладают сплавы системы Al-Ca-Sc-Mg и Al-Ca-Sc-Zn, что обусловлено широким интервалом кристаллизации.

2. Наиболее перспективной системой в данной области сплавов является Al-Ca-0,3Sc-Mn, поскольку

экспериментальный сплав обладает наилучшим сочетанием литейных и пластических свойств.

 Наибольшего упрочнения, связанного с образованием наночастиц в процессе отжига, сплавы достигают при температуре 300 °C.

Статья подготовлена при поддержке гранта РНФ 14-19-00632 и соглашении № 14Y31.16.9899-НШ для государственной поддержки ведущих научных школ

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ КИБЕР-ПРОТЕИНЫ MAGNETIC CYBER-ENZYMES

Дроздов А.С., Андреева Ю.И., Виноградов В.В. Drozdov A.S., Andreeva J.I., Vinogradov V.V. *Университет ИТМО, Лаборатория «Растворная химия передовых материалов и технологий», email:* drozdov@scamt.ru, vinogradov@scamt.ru

Магнитоуправляемые ферментативные нанокомпозиты представляют определенный интерес как перспективные материалы для нужд биотехнологии, индустрии и медицины. Подобные материалы сочетают высокую каталитическую активность и селективность, присущую ферментам, с возможностью магнитной манипуляцией, что позволяет проводить магнитную сепарацию ферментов для повторного использования, либо осуществлять адресную терапию локализованных заболеваний. Нами разработан новый класс биоактивных магнитных нанокомпозитов, получаемых путем иммобилизации ферментов в мезопористые ксерогелевые матрицы магнетита. Иммобилизация фермента не только увеличивает термостабильность биомолекул, но и позволяет осуществлять активацию их каталитической активности при помощи высокочастотного магнитного поля. Возможность локализации в выбранном месте и управляемой активации открывает широкие перспективы для создания новых классов терапевтических агентов и управляемых биоосистем.

Magnetically controlled enzymatic nanocomposites one of the most promising agents for the needs of biotechnology, industry and medicine. Such materials combine high catalytic activity and selectivity inherent in enzymes, with the possibility of magnetic manipulation, which allows magnetic separation of enzymes for reuse, or targeted treatment of localized diseases. We have developed a new class of bioactive magnetic nanocomposites obtained by entrapment of enzymes in mesoporous xerogel magnetite matrixes. Immobilization of the enzyme not only increases the thermostability of biomolecules, but also allows the activation of their catalytic activity by means of a high-frequency magnetic field. The possibility of localization in a chosen location and controlled activation opens up wide prospects for the creation of new classes of therapeutic agents and controlled biosystems.

Нанокомпозиты на основе ферментов и магнитных наночастиц являются одним из наиболее интересных и перспективных направлений в области нанотехнологий и наномедицины. Высокая каталитическая активность и специфичность ферментов, как катализаторов биологических процессов и магнитная восприимчивость магнитных наночастиц позволяет создать на их основе высокоактивные системы с возможностью легкого бесконтактного манипулирования. Обычно подобные системы получают путем иммобилизации ферментов на поверхности модифицированных магнитных наночастиц путем ковалентной сшивки, либо путем совместной иммобилизации ферментов и магнитных наночастиц в золь-гель матрицах оксида кремния. [1-3]

Нами был разработан альтернативный метод создания магнитных ферментативных нанокомпозитов

путем прямой иммобилизации биомолекул в неорганические матрицы магнетита в ходе золь-гель перехода при комнатной температуре. Для этих целей был использован стабильный гидрозоль магнетита. [4] Особенностью применяемой системы является высокая коллоидная стабильность при нейтральном уровне рН и отсутствие молекул стабилизаторов на поверхности наночастиц, благодаря чему при удалении растворителя гидрозоль претерпевает необратимый золь-гель переход, в ходе которого формируются каркасные мезопористые матрицы магнета. При проведении конденсации в присутствии молекул фермента, биомолекулы оказываются иммобилизованными в порах неорганической матрицы, и при этом равномерно распределены по объему материала. Вследствие комплементарности размеров ферментов и диаметра пор (9 нм), они не могут свободно покинуть композит, однако, благодаря развитой микроструктуре и высокой пористости композита (на уровне 120 м²/г) способны осуществлять катализ ферментативных реакций. Иммобилизация ферментов приводит к изменению температурного профиля их активности и увеличению их термостабильности в среднем на 20 °C – 30 °C. Так, иммобилизация карбоангидразы позволило увеличить температуру ее денатурации на 27 °C, что позволило ферменту сохранить свою каталитическую активность даже при 90 °C, в то время как в свободном состоянии активность полностью теряется уже при 68 °C (рис. 1). Энтрапирование таких важных терапевтических ферментов как кислая фосфатаза и пероксидаза хрена повысило температуру их денатурации на 22 °С и 25 °С соответственно. [5].



а) Схематичное изображение структуры нанокомпозитного материала

б) СЭМ-изображение магнетитовой матрицы

в) сравнение ферментативной активности композитного материала карбоангидраза@магнетит и свободного фермента при различных температурах

Рис. 1 – Магнитоуправляемые ферментативные нанокомпозиты

При наложении переменного магнитного поля частотой 210 кГц ферментативные нанокомпозиты демонстрируют увеличение каталитической активности, при этом скорость реакции достигает 458 % при напряженности поля 587 А/м. Увеличение каталитической активности носит обратимый характер, и быстрое время отклика. Чередование циклов облучения с циклами покоя показало, что каталитическая активность
может быть переведена в ускоренный режим и обратно как минимум 5 раз, при этом не наблюдается заметного изменения деградации материала и время отклика составляет менее 1 минуты. (рис. 2).



Сочетание высокой термостабильности синтезированных композитов, их высокой каталитической активности, магнитовосприимчивости и возможности осуществлять контроль их каталитической активности при помощи внешнего магнитного поля делает полученные материалы перспективными для применения в биотехнологических процессах и открывает возможность создания биологических систем, управляемых при помощи внешних физических факторов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Zhang, C. Silica-and alkoxysilane-coated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles: a promising tool to label cells for magnetic resonance imaging / Zhang, C., Wängler, B., Morgenstern, B., Zentgraf, H., Eisenhut, M., Untenecker, H., Kiessling, F. //Langmuir. – 2007 – Vol. 23, - P. 1427-1434.
- Voros, E. TPA immobilization on iron oxide nanocubes and localized magnetic hyperthermia accelerate blood clot lysis / Voros, E., Cho, M., Ramirez, M., Palange, A. L., De Rosa, E., Key, J. Decuzzi, P. //Advanced Functional Materials, - 2015 – Vol. 25, - P. 1709-1718.
- Guo, S., Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery //Guo, S., Li, D., Zhang, L., Li, J., Wang, E. / Biomaterials. – 2009 – Vol. 30. – P. 1881-1889.
- Drozdov, A. S. A universal magnetic ferrofluid: Nanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH / A. S. Drozdov, V. Ivanovski, D. Avnir, V. V. Vinogradov //Journal of colloid and interface science. - 2016. – Vol. 468. – P. 307-312.
- 5. Drozdov, A. S. Entrapment of enzymes within sol-gel-derived magnetite / A. S. Drozdov, O. E. Shapovalova, V. Ivanovski, D. Avnir, V. V. Vinogradov //Chemistry of Materials. 2016. Vol. 28. №. 7. P. 2248-2253.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО НАНОТЕКСТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ТРЕБУЕМЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

APPLICATION OF LASER NANOTEXTURING TO IMPART DESIRED FUNCTIONAL PROPERTIES TO THE MATERIAL SURFACE

Емельяненко К.А., Сайфутдинова А.Р, Модин Е.Б., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.

Emelyanenko K.A., Sayfutdinova A.R., Modin E.B., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.

Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; * e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com

Многие функциональные свойства материалов в значительной степени определяются структурой и составом поверхностных слоев. Так, для получения поверхностей с экстремальным смачиванием (супергидрофобных или супергидрофильных) используют модификацию поверхности с приданием ей многомодальной шероховатости. В данной работе нами показано, что текстурирование поверхности ультракороткими лазерными импульсами позволяет не только добиться необходимой шероховатости, но и при соответствующем подборе режимов лазерной обработки одновременно придать материалу исключительные противокоррозионные и прочностные характеристики, стойкости к высоким и сверхнизким температурам, циклическим температурным колебаниям.

Functional properties of materials are essentially determined by structure and composition of surface layers. Thus, for fabricating coatings with extreme wetting (superhydrophobic or superhydrophilic) surfaces are modified to impart multimodal roughness. In this study we have shown, that surface texturing by ultrashort laser pulses can be used not only for producing required roughness, but with appropriate laser regime also for simultaneous imparting extreme anticorrosive and hardness characteristics, durability to high and ultra-low temperatures, cyclic thermal shocks.

Модификация поверхности материалов ультракороткими лазерными импульсами позволяет сформировать поверхности с многомодальной шероховатостью. Последующая химическая обработка веществами с низкой поверхностной энергией (гидрофобными агентами) обеспечивает получение супергидрофобных покрытий с уникальными функциональными свойствами. Такие покрытия представляют значительный интерес как для исследований, так и для практических приложений. В частности, нами было показано, что материалам с супергидрофобными покрытиями, созданным с применением лазерного текстурирования, свойственна высокая коррозионная стойкость [1-3], низкая адгезия ко льду [4-6], антиобледенительные свойства [7].

Однако, помимо изменения текстуры поверхности, взаимодействие лазерного излучения с поверхностью приводит к интенсивным химическим реакциям, которые изменяют структурный и фазовый состав поверхности и приповерхностных слоев. При этом, характер изменений и глубина модификации поверхности эффективно управляется режимом лазерной обработки, позволяя получать желаемые функциональные свойства. В данной работе мы продемонстрируем способ получения покрытий на сплаве алюминия AMr2 стойких к циклическим резким температурным колебаниям (жидкий азот/комнатная температура), обработке перегретым паром и абразивному износу, а также покажем, что данные свойства связаны с изменением химического состава и структуры поверхности, а именно, формированием в приповерхностых слоях нановключений оксинитридов алюминия и прочной пористой структуры с наноразмерными полостями.

В данной работе мы изучали два вида покрытий, получаемых на алюминии с помощью лазерного комплекса Argent-M с длиной волны λ=1.064 мкм в режиме: длительность импульса 50 наносекунд, частота импульсов до 20 кГц, скорость перемещения лазерного луча 50 мм/сек и плотность линий 10 линий/мм, при этом, первый тип покрытия подвергался однократной лазерной обработке, а для второго проводили 10 последовательных проходов лазерной обработки.

Электронномикроскопические изображения и энергодисперсионные спектры срезов текстурированной поверхности, полученных с помощью фокусированного ионного пучка (рис.1) показывают, что лазерное текстурирование приводит к обогащению поверхности кислородом и азотом, при этом для покрытия типа 2 наблюдается существенно большая глубина проникновения азота в матрицу сплава.



Рис.1 Электронномикроскопические изображения (a,b) и энергодисперсионные спектры (c,d) срезов текстурированной поверхности для образцов 1 (a,c) и 2 (c,d).

Исследование фазового состава поверхности методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показывает (Рис. 2) наличие кристаллической кубической решетки с размером ячейки 7.89 Å, что соответствует оксинитриду алюминия ALON.

Нановключения кристаллов AlON, отличающихся высокой твердостью, придают покрытиям износостойкость. Для оценки устойчивости покрытий мы исследовали зависимости углов смачивания и скатывания капель воды с покрытия от времени абразивного воздействия. На рисунке 3 показаны такие зависимости для образцов типа 1 и 2, а также для сравнения – для супергидрофобных покрытий полученных методами анодного окисления (3) и химического травления (4). Из представленных данных видно, что образцы 1 и 2 практически не деградируют под абразивной нагрузкой в отличие от существенно менее стойких покрытий, полученных химическими методами.

Рис.2 Снимки текстуры просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (а), а также результаты фурье преобразования для точек (b) и (c).

Для изучения стойкости покрытий к экстремальным температурам, а также к резким перепадам температур мы проводили циклический эксперимент, в ходе которого

образцы погружались на 15 минут в жидкий азот (T = -196°C), а затем на 15 минут в теплую воду (T = 35°C). На рисунке 4 показаны зависимости углов смачивания и скатывания, как функция числа циклов (при этом на









верхней оси отложено полное время нахождения образцов в жидком азоте). Из представленных данных

видно, что хотя под воздействием первых 50 циклов образцы несколько деградируют, в целом, они сохраняют супергидрофобные свойства, демонстрируя углы смачивания более 165° и углы скатывания около 5°.

Таким образом, мы показали, что специальный подбор режима лазерного текстурирования приводит к обогащению поверхностных слоев нановключениями окснитрида аллюминия. Это позволяет в едином процессе придавать поверхности как супергидрофобные свойства, так и выдающиеся прочностные характеристики, стойкость к абразивному износу и шоковым перепадам температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01076).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 19500.
- Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A., Emelyanenko K.A., Dvoretskaya O.V., Ganne A.A., Corr. Sci., 2016, 112, 517-527.
- Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Modestov A. D., Domantovsky A. G., Emelyanenko K. A., Mendeleev Communications 2017, 27(3), 254-256.
- 4. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Доклады АН, Сер. хим., 2014, 459, 702.
- 5. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Langmuir, 2014, 30, 12596.
- 6. Ganne A.A., Maslakov K.I., Gavrilov A.I., Surface Innovations, 2017, (doi: 10.1680/jsuin.17.00026).
- 7. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 3131.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ТИТАНЕ ПУТЕМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

FORMATION OF MICRO- AND NANOPOROUS STRUCTURE ON TITANIUM BY LASER SURFACE TREATMENT

Жевтун И. Г., Гордиенко П. С., Ярусова С. Б.

Zhevtun I. G., Gordienko P. S., Yarusova S. B.

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, E-mail: jevtun ivan@mail.ru

Методом лазерной наплавки порошков TiC с последующим селективным травлением на поверхности титанового сплава BT1-0 получена микропористая структура с регулируемой толщиной пористого слоя и размерами пор. Показано, что при использовании относительно крупных частиц карбидного порошка – 80 – 100 мкм и увеличении скорости перемещения лазерного пучка до 20 мм/с на внутренней поверхности пор формируется упорядоченная нанопористая субструктура.

A microporous structure on the surface of a titanium alloy VT1-0 with an adjustable thickness of porous layer and pore sizes was obtained by laser deposition of TiC powders and by followed selective etching. It is shown that when using relatively large particles of carbide powder - 80-100 µm and increasing the speed of moving the laser beam to 20 mm/s on the inner surface of the pores an ordered nanoporous substructure is formed.

Пористые материалы на основе керамических материалов, металлов и их карбидов нашли широкое применение в машиностроении, авиационной, химической, металлургической и других отраслях промышленности в качестве фильтрующих элементов, футеровочных и термоизоляционных материалов, материалов с пористым охлаждением, газовых сепараторов, носителей катализаторов, датчиков [1–3]. Не менее перспективной и востребованной областью применения пористых материалов является изготовление имплантатов медицинского назначения, основным конструкционным материалом для которых являются титановые сплавы, благодаря их совокупности показателей биосовместимости, а также коррозионных и механических свойств. Среди большого разнообразия методов получения микропористой структуры на основе титана наибольшее распространение получили порошковые методы, такие как вакуумное диффузионное спекание [4], СВС [5] и спекание импульсным током (SPS) [6], благодаря отработанной технологии и стандартному оборудованию. Известны иные подходы к получению микропористых материалов из титана [7, 8]. Относительно высокая энергозатратность, а также стоимость оборудования и исходных компонентов приведенных методов способствуют поиску альтернативных подходов к формированию микропористых материалов на основе титана.

В работе [9] предложен иной подход к получению микропористых структур на титановых сплавах, который заключается в плазменной обработке поверхности с получением композитного слоя на основе Ti-TiC и последующим селективным вытравливанием зерен карбида титана. В [10] аналогичный подход реализован с использованием лазерного излучения.

Титановые образцы из сплава BT1-0 размером $40 \times 20 \times 2$ мм обрабатывали путем перемещения лазерного пучка по поверхности с одновременной подачей порошка TiC и обдувкой расплавленного объема аргоном. Для обработки поверхности образцов применяли универсальный роботизированный комплекс лазерной порошковой наплавки, оснащенный иттербиевым волоконным лазером *ЛС-1-К* мощностью непрерывного излучения до 1 кВт (λ =1,070 мкм). Варьируемыми параметрами являлись мощность лазерного излучения P и линейная скорость перемещения лазерного пучка по поверхности V_n. При обработке использовали значения P = 300, 400 и 500 Вт, V_n = 10 и 20 мм/с. После обработки образцов проводили подготовку шлифов и их селективное травление в концентрированной азотной кислоте (ч. д. а.). Поверхность исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения *Hitachi S5500* с приставкой для энерго-дисперсионного анализа *Thermo Scientific*, а также на сканирующем электронном микроскопе ZeisEVO 40XVP с приставкой *INCA* 350 *Energy*. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре *«Bruker D8 ADVANCE»* в Си К_α-излучении.

По данным рентгенофазового анализа, на поверхности обработанных образцов после лазерной обработки с порошком карбида титана идентифицированы две фазы: титан и карбид титана, что очевидно

свидетельствует о формировании в поверхностном слое титановой подложки композита на основе Ti-TiC. При последующей операции травления в азотной кислоте происходит растворение зерен TiC, и в результате на поверхности идентифицируется только титан.

После химического удаления зерен карбида титана поверхность титанового образца приобретает ярко выраженную пористость (рис. 1 а, б).



Рис. 1. Поверхность титановых образцов после лазерной обработки с порошком TiC фракцией 80/100 мкм и травления (P = 300 Bt, Vл = 20 мм/с).

В процессе выполнения работ по формированию пористых слоев с различными размерами пор на поверхности титана установлено, что при использовании тонкодисперсного порошка карбида титана (10 мкм) после дальнейшего травления размеры полученных пор приблизительно соответствуют размерам частиц порошка, в то время как при использовании относительно крупных частиц TiC – 80 – 100 мкм – помимо пор, соответствующих размерам частиц, на внутренней поверхности пор, оставшихся после растворения карбидного зерна, формируется однородная сеть наноразмерных пор (рис. 1 в-е) со средними размерами 200 – 500 нм. По данным энерго-дисперсионного анализа, в составе поверхности между порами и внутри них присутствует углерод (до 10 ат. %), что свидетельствует о частичном растворении в титане фазы TiC, а также свободного углерода, присутствующего в исходном порошке.

Факт формирования пористой субструктуры на внутренней поверхности крупных пор при лазерной обработке поверхности титана объясняется особенностями процесса получения композитного слоя. В процессе обработки частицы порошка TiC проникают в расплавленный лазерным пучком поверхностный слой титанового сплава, где за счет высокого градиента температур и значений поверхностной энергии между двумя фазами происходит их активное взаимодействие, сопровождающееся перераспределением углерода между титаном и карбидом титана. Но, учитывая кратковременность процессов плавления и кристаллизации поверхностного слоя, характерную для лазерной обработки металлов (порядка 10⁻³ – 10⁻⁴ с), тонкий переходный слой на границе раздела двух фаз фиксируется, образуя наношероховатую поверхность. При последующем селективном травлении фаза TiC растворяется, оставляя на границе раздела карбидного зерна и расплава упорядоченную сеть наноразмерных пор.

Следует отметить, что подобное явление характерно только при определенных параметрах лазерной обработки: относительно низкой мощности излучения (P не более 300 Вт) и высокой скорости перемещения пучка по поверхности (V_n не менее 20 мм/с), а также при использовании относительно крупных карбидных частиц – 80-100 мкм (видимо, по причине их низкой поверхностной энергии). Очевидно, указанные условия способствуют высоким скоростям нагрева и охлаждения локальной зоны обрабатываемой поверхности, что препятствует завершению диффузионного процесса перераспределения углерода между двумя фазами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф., Севостьянова И.Н., Молчунова Л.М. Влияние состава шихты на физикомеханические свойства пористых проницаемых материалов на основе карбида титана // Вопросы материаловедения. 2004. Т. 37. № 1. С. 64-69.
- 2. Алымов М.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. Пористый материал из порошка карбида титана // Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 75-78.
- 3. L. Shi, H. Zhao, Y. Yan, Z. Li and C. Tang. Porous titanium carbide ceramics fabricated by coat-mix process. Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 763-765.
- 4. Астанин В.В., Каюмова Э.З., Никитин В.В., Фархетдинов А.И. Применение наводороженных титановых порошков для получения вакуумным спеканием пористых покрытий на хирургических имплантатах // Российский журнал биомеханики. 2015. Т. 19. № 1. С. 116-122.
- 5. Ходоренко В.Р., Аникеев С.Г., Гюнтер В.Э. Структурные и прочностные свойства пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания // Известия высших учебных заведений. 2014. Т. 57. № 6. С. 17-23.
- 6. Zhang F., Wang L., Li P., Liu S., Zhao P., Dai G. and He S. Preparation of Nano to Submicro-Porous TiMo Foams by Spark Plasma Sintering. Advanced Engineering Materials. 2016. V. 19. № 2. P. 1-10.
- 7. Wang D., Li Q., Xu M., Jiang G., Zhang Y. and He G.. A novel approach to fabrication of three-dimensional porous titanium with controllable structure. Materials Science & Engineering C. 2016. V. 71. P. 1046-105.
- 8. Yu T., Yin H., Zhou Y., Wang Y., Zhu H. and Wang D. Electrochemical Preparation of Porous Ti−13Zr−13Nb Alloy and Its Corrosion Behavior in Ringers Solution. Materials Transactions. 2017. V. 58. № 3. P. 326-330.
- Жевтун И.Г., Гордиенко П.С. Получение микропористой структуры на титановых сплавах // Материалы IV Международной конференции по химии и химической технологии. 14 – 18 сентября 2015 г. – Ереван, 2015. С. 186-188.
- 10. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Силантьев В.Е, Юдаков А.А. Получение микропористой структуры на титановых сплавах путем плазменной обработки поверхности. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 91-95.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОРПРОВОЛОКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА-НОВЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ METAL NANOWIRES, OBTAINED BY MATRIX SYNTHESIS, AS NEW NANOMATERIAL

Загорский Д.Л., Бедин С.А., Ломов А.А., Чуев М.А. Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Lomov A.A., M A Chuev Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и Физико-Технологический институт РАН, dzagorskiy@gmail.com

Аннотация. Исследованы особенности получения методом матричного синтеза нанопроволок (НП) из сплавов металлов группы железа(Fe-Ni, Fe-Co). Методами электронной микроскопии и магнитного гистерезиса исследованы зависимости структуры и магнитных свойств НП от условий электроосаждения. Показано, что элементный состав может отличаться от состава ростового раствора и это отличие увеличивается при увеличении скорости роста и/или при уменьшении диаметра НП. Доказано, что железо-никелевые НП являются магните-мягкими, в то время как железо-кобальтовые- магрито-жёсткими.. Показано, что магнитожёсткие свойства НП железо-кобальтового сплава могут направленно изменяться путём изменения условий синтеза. Показано также, что для железо-никелевых образцов уменьшение диаметра приводит к увеличению магнито-жёстких параметров.

Abstract. Nanowires (NW) of iron group metal alloys (Fe-Ni, Fe-Co) were obtained using matrix synthesis technique based on polymer track matrixes. The galvanic process was investigated and it was found that it consists of different stages. Deposition of metal inside the pores has non-linear character due to diffusion limitation. The specific features of the next part (formation and growing of the "caps") was also studied. Electron microscopy (with elemental analysis) and magnetic hysteresis were applied to investigate the dependence of structure and magnetic properties of the NW on electrodeposition conditions. It was found that the composition of two-component NWs differs from the composition of electrolyte and different at different parts of NW. It was shown that Fe-Co samples have "hard magnetic" properties, while Fe-Ni samples have "soft magnetic" parameters. The dependence of these parameters on the synthesis was demonstrated. It was also found that soft-magnetic Fe-Ni NWs became "harder" with lowering of NW's diameters.

Настоящая работа посвящена получению различных типов нанопроволок (НП) из металлов группы железа. Рассматриваемые в работе НП представляют из себя массив (ансамбль, лес) из огромного числа отдельных свободностоящих «столбиков». Параметры такой системы определяются особенностями её синтеза, варьируются в широких пределах и обычно характеризуются следующими величинами: длина отдельных «проволок» 2-15 мкм, диаметр- от 30 нм до 2-5 мкм, плотность- 10**6- 10**8 ед. на кв.см. Специфика возможного применения такие НП определяется особенностью их геометрии. Так, высокая площадь поверхности (развитая поверхность) делает возможным их использование в качестве поверхностей для охладителей или катализаторов. Малый радиус кривизны кончиков острий приводит к эффекту усиления напряжённости поля на острие и делает возможным их использование для эмиссии электронов (холодный катод) или ионов (например, биологических молекул в масс-спектрометре). Все вышеперечисленные эффекты наблюдаются в основном на структурах из металлов с высокой электропроводностью- медь и благородные металлы (серебро, золото). Существует и другая группа материалов для приготовления НП - металлы группы железа: кобальт, никель и само железо. Интерес к ним обусловлен их магнитными свойствами. Известно, что сплавление этих металлов в различных соотношениях позволяет варьировать магнитные свойства (коэрцитивную силу и остаточную намагниченность) в широких пределах. Из таких сплавов возможно получение и нанопроволок- при этом свойства будут заметно отличаться от свойств объёмного материала.

Среди множества способов поучения наноматериалов выделяется метод матричного синтеза [1]. Суть метода состоит в том, что в поры заранее приготовленной матрицы определённым образом «внедряется» требуемый материал. При этом получаются слепки-реплики, более или менее точно воспроизводящие форму пор. В качестве матриц могут применяться совершенно различные материалы, например, пористый оксид алюминия, различные цеолиты, пористый кремний, полимерные трековые мембраны. В качестве «наполнителя» также могут выступать разные вещества: полимеры, диэлектрики, водорастворимые кристаллы и металлы.

Получение массивов нанопроволок. В настоящей работе в качестве матриц применялись полимерные трековые мембраны (ТМ), поры которых заполнялись металлом электрохимическим способом. В части экспериментов в качестве матриц были использованы готовые (промышленные) трековые мембраны из полиэтилентерефталатной плёнки (ПЭТФ) толщиной 10-12 мкм (производства ОИЯИ, г.Дубна). В использованных матрицах диаметр пор варьировался от 50 нм до 0,5 мкм, а их поверхностная плотность составляла порядка 10⁶-10⁸ пор на кв.см

Так, для осаждения двухкомпонентных НП (сплавов) использовались электролиты, включающие соли соответствующих металлов:

1) железо-никелевые НП: NiSO₄·7H₂O - 16 г/л, NiCl₂·6H₂O - 40 г/л, FeSO₄·7H₂O - 16 г/л, Аскорбиновая кислота – 1-2 г/л, Лаурилсульфат натрия (NaC₁₂H₂₅SO₄) – 1 г/л.

 железо-кобальтовые НП: FeSO₄·7H₂O – 150 г/л, CoCl₂·6H₂O – 42.7 г/л, AlCl₃·6H₂O – 40 г/л, Аскорбиновая кислота – 2 g/l, pH = 1.2.

Электроосаждение железо-кобальтовых НП вели в потенциостатическом режиме. Поученные хроноамперограмы позволяют рассчитать скорости роста НП при этих условиях: они достаточно высокие и составляют от 2 мкм/мин до 25 мкм/мин. В последнем случае предполагается образование НП не сплошной структуры. Электроосаждение железо-никелевых НП также вели в потенциостатическом режиме. Полученные результаты показали, что как и при осаждении однокомпонентных составов процесс состоит из нескольких этапов- заполнение поры сплавом, выход растущего металла из полимерной матрицы (образование т.н. «шапочек»), слияние «шапочек» и рост сплошной поверхности. Видно также, что поры малого диаметра заполняются быстрее, а увеличение ростового напряжения ускоряет все процессы.

Общий вид хроноамеперограмм позволяет сделать вывод, что электроосаждение обоих сплавов в поры TM подчиняется тем же закономерностям, что и рост HП из отдельных металлов. В частности, при заполнении пор большего диаметра скорость роста проволок остаётся примерно постоянной, тогда как в процессе заполнения меньших диаметров проходит через минимум- скорость его сначала замедляется, а затем увеличивается. Эффект этот, особенно сильный для пор малого диаметра и/или для больших скоростей роста, очевидно связан с диффузионными ограничениями при движении ионов металла в узком поровом канале. Резкое изменение условий роста после заполнения порового канала и выхода растущего металла за пределы поры связан с увеличением площади контактной поверхности металла (образование т.н. «шляпки») и сдвигом катодного потенциала. Можно также предположить, что при росте двухкомпонентных НП изменение условий роста в различных частях канала могут приводить к различным условиям электроосаждения. Следствием этого может явиться изменение количественного соотношения двух металлов в НП.

Электронная микроскопия. Проведены электронномикроскопические исследования- СЭМ и ПЭМ. Анализ полученных данных позволяет сделать выводы о том, что диаметры НП не соответствуют диаметрам пор (несколько превышают их), а состав полученных двухкомпонентных НП отличается от состава электролита (обогащён одним из компонентов). При увеличении ростового напряжения вышеупомянутое отличие усиливается: изменение условий в процессе роста (диффузионные затруднения) приводит к изменению соотношения элементов в различных частях НП.

Магнитные измерения проводились для двухкомпонентных сплавов выращенных в различных условиях. Анализ результатов, полученных для НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ (изогнутых) образцов говорит о том, что все образцы являются ферромагнитными. Для Fe-Co сплавов широкая петля гистерезиса свидетельствует о том, что образец – магнитожёсткий. Для образца, выращенного при -850 мВ среднее значение коэрцитивной силы составляет 1200 Э, остаточная намагниченность – 12 memu. намагниченность насыщения составляла около 25 memu. Для образцов, выращенных при -700 мВ и -800 мВ рассчитаны коэрцитивная сила (соответственно 630 Э и 1100 Э) и остаточная намагниченность (27 и 18 memu). Т.е.эти образцы также являются магнитожёсткими, однако с меньшей КС.

Анализ результатов полученных для Fe-Ni сплава позволяет рассчитать коэрцитивную силу (соответственно 75 Э, 80 Э и 140 Э) и остаточную намагниченность (1 memu, 1,3 memu и 2,2 memu). Полученные данные свидетельствуют о том, что эти образцы, в отличие от железо-кобальтовых, являются магнитомягкими.

В обоих случаях повышение ростового напряжения «расширяет» петлю гистерезиса. Последнее, очевидно, связано с тем, что повышение ростового напряжения приводит к ускорению процесса и к получению более мелкозернистой структуры.

Измерения ОРИЕНТИРОВАННЫХ железо-никелевых нанопроволок проводились для четырёх образцов – массива НП с диаметрами 30нм, 50 нм, 100 нм и 200 нм. При установке образца заранее задавался угол «тета»- между направлением внешнего поля и осью нанопроволок Изучались случаи их параллельной и перпендикулярной направленности (Θ =0° и Θ =90°, соответственно), а также угол Θ =45°.

Анализ полученных зависимостей показывает, что для НП с малым диаметром (30 и 50 нм) петля гистерезиса широкая, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность достаочно высоки- что ,очевидно, связано с затруднением вращения доменов за счёт геометрических ограничений. В образце же с диаметром НП 100 нм петля уже достаточно узкая и магнитные свойства ближе к свойствам типичного магнитомягкого материала. Зависимости же для образца с диаметром НП 200 нм вообще напоминают кривые для парамагнитного материала. Отметим, что соотношение форм (ширин) петель гистерезиса для двух или трех ориентаций внешнего магнитного поля, соответствует стандартному случаю доменов с аксиальной магнитной анизотропией. В этом случае ширина петель гистерезиса максимальна для ориентации поля вдоль «легкой» оси, т.е. вдоль оси НП. Для перпендикулярной ориентации наблюдается почти «парамагнитная» (без петли) кривая намагничивания, а для ориентации внешнего поля с 0 = 45 0 наблюдается промежуточная картина.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарны П.Ю.Апелю (ОИЯИ, г.Дубна) за предоставление ТМ, В.В.Короткову за изготовление Fe-Co образцов, В.В. Артёмову (ИК РАН) за помощь в микроскопии. Часть работ была проведена на оборудовании ЦКП ИК РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. C.R. Martin, Science 266, 1961 (1994).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ОЛОВА SN₃O₄ LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED NONSTOICHIOMETRIC TIN OXIDE SN₃O₄

Зима Т.М.

Zima T.M.

Российская Федерация, Новосибирский государственный технический университет; Российская Федерация, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии CO PAH; e-mail: zima@solid.nsc.ru

В настоящей работе сообщается о новом низкотемпературном способе синтеза нестехиометрических наноструктур Sn₃O₄. Оловооксидные наноструктуры синтезированы методом гидротермальной обработки щавелевой кислоты с нанокристаллическим порошком SnO₂, предварительно приготовленным с использованием золь-гель технологии. Продукты синтеза охарактеризованы с помощью методов Раман- и ИКспектроскопии, РФА, СЭМ и ПЭМ анализов. Показано, что однофазный Sn₃O₄ в виде отдельных гексагональных нанопластин образуется в присутствии 30-75 масс.% органической добавки. Влияние концентрации щавелевой кислоты и термообработки на основные характеристики наноструктур Sn₃O₄ и их фазовые трансформации обсуждаются.

In this study, a new low-temperature approach to the synthesis of non-stoichiometric Sn_3O_4 nanostructures has been evaluated. Tin oxide nanostructures were synthesized by hydrothermal treatment of oxalic acid with nanocrystalline SnO_2 powder, which was obtained via the sol-gel technology. The products were characterized by Raman and IR spectroscopy, SEM, HRTEM, and XRD analysis. It was shown that a single-phase Sn_3O_4 in the form of the well-separated hexagonal nanoplates was obtained in the presence of 30-75 wt.% organic additive. The effect of concentration of oxalic acid and heat treatment on the basic characteristics of the synthesized nanostructures and their phase transformations are discussed.

Повышенный интерес к синтезу и изучению оловооксидных наноструктур обусловлен удачным сочетанием их полупроводниковых свойств и оригинальной морфологии, демонстрирующей новые поверхностные свойства. Известно, что такие наноструктуры характеризуются высоким поверхностнообъемным соотношением атомов, высокой удельной поверхностью и активностью, агрегативной устойчивостью и способностью легкого отделения от растворов. Эти свойства, наряду с превосходной оптической прозрачностью и проводимостью, позволяют использовать их для целенаправленной разработки новых высокочувствительных газовых сенсоров, токопроводящих прозрачных электродов, светочувствительных детекторов, сенсибилизированных солнечных ячеек, анодов для литиевых батарей, селективных адсорбентов и фотокатализаторов.

Наноструктурированные оксиды олова – SnO и SnO₂ со стабильными степенями окисления (2⁺) и (4⁺) в настоящее время успешно синтезированы и охарактеризованы несколькими группами авторов. Однако оловооксидные наноструктуры с промежуточными степенями окисления, такими как Sn₂O₃, Sn₃O₄, Sn₅O₆, не только редко синтезируются, но и крайне плохо изучены, несмотря на тот факт, что их существование многократно предсказано теоретическими расчетами, а сами соединения известны в течение дясятилетий. Сложность изучения нестехиометрических оксидов олова связана, прежде всего, с трудностью их получение в виде чистых кристаллических фаз. При этом экспериментально показано, что однофазные нестехиометрические оксиды олова способны проявлять более высокие, например, сенсорные свойства (селективную активность, чувствительность и ряд других) по сравнению с SnO₂, имеющем подобную морфологию.

В представляемой работе мы попытались изучить возможность получения нестехиометрических оловооксидных наноструктур с контролируемой морфологией и фазовым составом гидротермальным методом в присутствии двухосновной карбоновой кислоты, используемой в большинстве случаев в качестве восстановителя. В качестве основного реагента, в отличие от наиболее часто используемых оловосодержащих солей, нами был выбран нанокристаллический порошок t-SnO₂, приготовленный из гидрозоля, предварительно синтезированного электрохимическим золь-гель способом. Данный реагент был сформирован посредством проведения реакций гидролиза водных растворов SnCl₄ и поликонденсации образующихся оловосодержащих гидроксокомплексов с последующей термообработкой продукта синтеза при 400 °C. Это означает, что фазовый состав используемого в качестве прекурсора порошка может быть предопределен составом тех полиядерных гидроксокомплексов и соединений, которые сформировались при проведении электрохимического процесса и термообработки продуктов электросинтеза в результате осуществления последовательного перехода «золь → гель → твердое тело».

Целью настоящей работы были низкотемпературный синтез наноструктурированного нестехиометрического оксида олова Sn₃O₄ методом гидротермальной обработки щавелевой кислоты и t-SnO₂, приготовленного из гидрозоля, предварительно синтезированного электрохимическим золь-гель способом, и изучение влияния органической добавки на морфологию, текстуру и фазовый состав образующихся продуктов.

83

Результаты проведенных нами исследований показали, что морфология и фазовый состав образующихся при гидротермальном синтезе структур существенно зависят от концентрации щавелевой кислоты, введенной в реакционную смесь. При введении в реакционную смесь до 30 масс.% щавелевой кислоты, фазовый состав продуктов соответствует смеси двух фаз – SnO₂/Sn₃O₄ с существенным преобладанием нестехиометрического оксида олова. При этом на типичных СЭМ и ПЭМ снимках продуктов синтеза отчетливо видны трехмерные цветочно-подобные структуры, состоящие из плотно собранных в произвольном направлении гексагональных листов толщиной до 100 нм, и более крупные двумерные образования преимущественно гексагональной формы. Гидротермальная обработка порошка SnO₂ в присутствии щавелевой кислоты свыше 75 масс.% приводит к образованию SnO в виде односторонне выпуклых дисков размером около 4 – 6 мкм.



Морфология гидротермальных продуктов, полученных в присутствии щавелевой кислоты: (a) – менее 30; (б) – от 30 до 75; (в) – свыше 75 масс.%

Однофазный нестехиометрический оксид олова Sn₃O₄ образуется при введении в реакционную смесь около 30 – 75 масс.% органической добавки. В этом случае продукты синтеза формируются в виде отдельных гексагональных нанопластин толщиной около 20-30 нм и длиной отдельных граней не превышающей 200 нм. По данным электронной дифракции, эти двумерные пространственные образования хорошо окристаллизованы. Типичные картины дифракции соответствуют (100), (110) и (020) плоскостям триклинной модификации Sn₃O₄. Показано, что кристаллическая фаза образующегося оксида олова Sn₃O₄ проявляет термическую устойчивость до 500 °C. После термообработки на воздухе при T>500 °C, нестехиометрический оксид олова Sn₃O₄ переходит в более устойчивую форму – тетрагональный SnO₂ модификации рутила. При этом текстура и морфология наноструктурированного материала сохраняются.

СТЕКЛОВОЛОКНО ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ GLASS FIBER FOR DETECTION OF IONIZING RADIATION

Зиятдинова М.З.¹, Голубев Н.В.¹, Сигаев В.Н.¹, Малашкевич Г.Е.², Масалов А.В.³, Турьянский А.Г.³, Гижа С.С.³, Пиршин И.В.³, Косолапов А.Ф.⁴

Ziyatdinova M.Z.¹, Golubev N.V.¹, Sigaev V.N.¹, Malashkevich G.E.², Masalov A.V.³, Turyanskiy A.G.³, Gizha S.S.³, Pirshin I.V.³, Kocolapov A.F.⁴

1 - Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com;

2 - Беларусь, Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси; 3 - Россия, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН 4 - Россия, Научный центр волоконной оптики РАН

На основе стекла иттриевоалюмоборатной системы впервые получено волокно, демонстрирующее катодолюминесценцию при возбуждении электронами с энергией около 150 кэВ. Интегральная интенсивность свечения волокна сопоставима с монокристаллическим сцинтиллятором CdWO₄.

The fiber based on yttrium-aluminoborate glass was fabricated and its cathodoluminescence upon excitation by electrons with energy of about 150 keV has been reported for the first time. The integrated cathodoluminescence intensity of the fiber is comparable with the CdWO₄ single crystal scintillator.

Особое внимание при использовании рентгеновского излучения в промышленной дефекто- и интроскопии [1] уделяется повышению пространственного разрешения детекторов, что необходимо для обнаружения дефектов микронного и субмикронного размеров. В этих целях особенно перспективны волоконные сцинтилляторы, препятствующие боковому распространению преобразованного в свет рентгеновского излучения [2]. Кроме того, с увеличением длины волокна происходит более полное поглощение ионизирующего излучения, что приводит к повышению эффективности его преобразования даже при низких концентрациях активатора.

Ранее нами было обнаружено, что стекла системы Y₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃, соактивированные ионами Ce³⁺, Tb³⁺ и Sb³⁺, люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения [3-5]. Модификация исходного стекла за счет введения в состав тяжелых элементов (BaO и Gd₂O₃) позволили не только повысить его плотность и, следовательно, поглощающую способность, но и значительно уменьшить склонность данного стекла к кристаллизации. Ухудшения его спектрально-люминесцентных характеристик при этом не зафиксировано.

В данной работе показана возможность вытяжки волокна, на основе уже разработанного состава, и в нем достигнута люминесценции при возбуждении ионизирующим излучением. В качестве исходных компонентов для варки стекла использовали: Tb₄O₇ (осч), CeO₂ (осч), Gd₂O₃ (осч), Y₂O₃ (осч), Al(OH)₃ (чда), BaCO₃ (хч), H₃BO₃ (хч) и Sb₂O₃ (осч). Компоненты шихты взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г из расчета на 200 г стекла и перемешивали в течение двух часов. Стекло варили в платиновом тигле объёмом ~ 200 см³ в окислительных условиях (на воздухе) при температуре 1480°C в течение 60 минут. Отливку стекла производили в специально подготовленную форму для получения заготовки, из которой был изготовлен штабик квадратного сечения со стороной 10 и длиной 80 мм. Вытяжка волокна осуществлялась методом штабик в трубке с использованием кварцевого стекла в качестве оболочки вертикальным способом при температуре около 1000°C со скоростью 130 м/мин. Из этого штабика получено волокно диаметром 120 мкм.

Показано, что при возбуждении электронами со средней энергией 150 кэВ данное волокно люминесцировало в характерной для Tb^{3+} области спектра (рис. 1). При этом интегральная интенсивность свечения волокна была сопоставима с монокристаллическим сцинтиллятором (рис. 2). Спектр люминесценции волокна аналогичен таковому для монолитного образца стекла за исключением снижения интенсивности люминесценции в районе 480-510 нм, что обусловлено реабсорбцией в переходе ${}^7F_6 \leftrightarrow {}^5D_4$ ионов Tb^{3+} . Последнее проявляется в волокне из-за значительного увеличения длины оптического пути по сравнению с монолитным образцом.



Рис. 1. Спектр катодолюминесценции стекла и волокна.



Рис. 2. Фотография оптического волокна (слева) и пластины монокристалла CdWO4 (справа) при электронном возбуждении

В дальнейшем планируется изучение спектрально-кинетических характеристик полученного волокна и разработка экрана из сплавленных волокон. Ожидается, что его использование позволит создать двухкоординатный детектор рентгеновского

излучения с высоким пространственным разрешением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (14.Z50.31.0009).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Махутов Н.А., Панчиков В.Н., Иванов В.И. Техническое диагностирование, неразрушающий контроль и оценка риска // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 55-летию Тюменского государственного нефтегазового университета. – Тюмень: ТюмГНГУ – 2011. – Т. 4. С 317-321.
- 3. Классен Н.В., Курлов В.Н., Россоленко С.Н. и др. Сцинтилляционные волокна и наносцинтилляторы для улучшения пространственного, спектрометрического и временного разрешения радиационных детекторов // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009 – № 10. – С. 1451-1456.
- 4. Зиятдинова М.З., Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е. и др. Рентгенолюминесценция иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных ионами редких земель // Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2015: сб. науч. тр. М.: Изд-во РХТУ 2015. Т.29. №7. С. 23-25.
- 5. Шкуратко А.С., Зиятдинова М.З., Голубев Н.В. и др. Влияние состава активированных иттрийалюмоборатных стекол на их рентгенолюминесценцию // Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2016: сб. науч. тр. М.: Изд-во РХТУ 2016. Т.30. №7. С. 131-133.
- 6. Зиятдинова М.З., Шкуратко А.С., Голубев Н.В. и др. О рентгенолюминесценции хантитоподобных стекол // Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». (Сочи, 1-4 июня 2016). — М: Интерконтактнаука, 2016. — С. 106.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЭМУЛЬСИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО И СТАТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

THE STUDY OF NANOEMULSIONS OF PURE PARAFFINS AND THEIR MIXTURES BY MEANS OF DYNAMIC AND STATIC LASER SCATTERING

Иванова Д.Д., Киенская К.И.

Ivanova D.D., Kienskaya K.I.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, ivanovad.97@mail.ru

Методом ультразвукового диспергирования были приготовлены эмульсии индивидуальных парафинов в воде без добавления ПАВ. Полученные образцы интересны для исследований тем, что они являются эмульсиями при температурах выше температуры плавления используемого парафина и представляют собой суспензии при температурах ниже температуры плавления. Радиус полученных эмульсий около 100 нм. Полученные образцы, как в состоянии эмульсии, так и в состоянии суспензии не коалесцировали. Используя метод динамического и статического рассеяния света, были проведены исследования приготовленных образцов эмульсий в широком интервале температур. Фазовые переходы жидкость-твердое тело (плавление/кристаллизация) и твердое-твердое тело (ротаторные фазы парафинов) в приготовленных образцах сопровождаются яркими особенностями на измеряемых температурных зависимостях интенсивности рассеянного света и температурных зависимостях гидродинамического радиуса. Аналогичные эффекты наблюдаются и при других структурно-фазовых переходах [1, 2]. При переходе эмульсии парафина из твердой фазы в жидкую, наблюдается скачкообразное уменьшение интенсивности рассеяния, что связано с уменьшением разности показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы. Измеряемый методом DLS гидродинамический радиус эмульсии в результате плавления уменьшается. Это может быть связано с изменением коэффциента диффузии эмульсии из-за изменения сольватной оболочки парафиновых капель. Исследования методом динамического и статического рассеяния света были выполнены на оборудовании Photocor Compact (Россия) и Photocor Complex (Россия) [3].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solutions // ЖЭТФ. Том 142(6).
- Городецкий Е.Е., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в модельных системах и природных нефтях. Актуальные проблемы нефти и газа. 2012. № 2 (6).
- Сайт российской компании, разрабатывающей приборы динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.photocor.ru/

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ AL-Zn-Cu КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА И МЕТАНОЛА THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF AL-Zn-Cu CATALYSTS FOR PRODUCING AMMONIA AND METHANOL

Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Лапшин М.А., Лысанова А.А., Волкова А.В. Ilin A.A., Rumyantsev R.N., Lapshin M.A., Lysanova A.A., Volkova A.V. *Российская Федерация, Ивановский государственный химико-технологический университет, rnr86@yandex.ru*

В работе с помощью метода рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализа и сканирующей электронной микроскопии исследуется процесс механохимического синтеза оксидного Al-Zn-Cu катализатора для процессов паровой конверсии монооксида углерода и синтеза метанола. Установлено, что введение в состав катализатора промотирующих добавок – оксидов щелочных металлов и лантаноидов в позволяет в 2 – 3 раза снизить выход побочных продуктов в реакции низкотемпературной

конверсии CO. Показано, что полученный катализатор проявляет высокую активность в процессе синтеза метанола.

In this scientific work using the X-ray diffraction, X-ray diffraction, synchronous thermal analysis and scanning electron microscopy method, the process of mechanochemical synthesis of an oxide Al-Zn-Cu catalyst for the processes of carbon monoxide vapor conversion and methanol synthesis is studied. It has been established that the introduction of promoter additives - alkali metal and lanthanide oxides - into the catalyst composition makes it possible to reduce the yield of by-products in the reaction of low-temperature CO conversion 2-3 times. It was shown that the obtained catalyst exhibits high activity during the methanol synthesis process.

Технический прогресс химической и нефтехимической промышленности тесно связан с производством и применением катализаторов.

Использование механохимического синтеза в технологии катализаторов позволяет решить целый комплекс проблем, связанных с повышением каталитической активности существующих систем, совершенствования технологии получения путем сокращения стадийности производства, расширения сырьевой базы за счет использования высокодисперсных оксидов и металлических порошков. В синтезе метанола, а также в производстве аммиака на стадии низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром используются Al-Zn-Cu катализаторы. Существующие методы их приготовления характеризуются сложной многостадийной схемой получения сырьевых компонентов и самого катализатора, высокими материальными и энергетическими затратами, большим количеством сточных вод и газовых выбросов, требующих дополнительной очистки.

В работе показана возможность механохимического синтеза алюмоцинкмедного катализатора с высокими эксплуатационными характеристиками. Предлагаемая технология заключается в механохимической активации металлических порошков или оксидов металлов в присутствии карбоната аммония с добавлением промоторов, гидротермальной и термической обработкой массы. Установлено, что химическое взаимодействие в системе Cu(CuO) – Zn(ZnO) – (NH₄)₂CO₃ ,протекает с образованием аммиакатов меди и цинка состава CuCO₃·2NH₃ и ZnCO₃·NH₃. Эти соединения в процессе дальнейшей обработки образуют гидрокарбонатные соединения меди и цинка со структурой природного минерала аурихальцита (CuZn)₅(CO₃)₂(OH)₆, в процессе термолиза которого формируется высокодисперсная система, содержащая твердый раствор анионно-модифицированных оксидов.

Исследована активность контактов в реакции низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Обнаружено образование побочных продуктов таких как : аммиак, метанол, амины, формиаты. Введение в состав катализатора промотирующих добавок – оксидов щелочных металлов и лантаноидов в количестве 0,4 – 0,6 %, не влияет на активность, но позволяет в 2 – 3 раза снизить выход побочных продуктов. Степень превращения СО при этом достигала 93 – 95%.

Реакционная способность оксида и гидроксида алюминия может быть повышена в процессе получения Al-Zn-Cu катализаторов синтеза метанола и конверсии CO путем его предварительной механической активации в вибрационной или планетарной мельницах. Полученный по предлагаемой технологии катализатор синтеза метанола обладает высокой активностью – 2,0 мл CH₃OH/ гс и термической устойчивостью.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ Проект 3.1371.2017/4.6 (исследования каталитических свойств) и частичной поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1 (в части синтеза катализатора). При выполнении исследования привлекались ресурсы центра коллективного пользования научным оборудованием «ИГХТУ».

СОВМЕСТИМОСТЬ И РЕОЛОГИЯ СМЕСЕЙ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

MISCIBILITY AND RHEOLOGY OF BLENDS OF HYPERBRANCHED ORGANOSILICON NANOPARTICLES AND LINEAR POLYMERS

Ильин С. О., Полякова М. Ю., Макарова В. В. Ilyin S. O., Polyakova M. Yu., Makarova V. V. Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, s.o.ilyin@gmail.com

Для получения нанокомпозиционных материалов рассмотрено использование в качестве наполнителя сверхразветвленных функционализированных кремнийорганических макромолекул-частиц. Методом лазерной интерферометрии изучена растворимость частиц с метильными и децильными концевыми группами в линейных полимерах – полиизобутилене и полидиметилсилоксане. Детально исследована реология разбавленных и концентрированных дисперсий в разных областях фазовых диаграмм и при разных температурах. На основании фазовых диаграмм композиций проведена интерпретация их реологических свойств.

For the preparation of nanocomposite materials, the use of hyperbranched functionalized organosilicon macromolecular particles as a filler was considered. The solubility of nanoparticles with methyl and decyl end groups in linear polymers (polyisobutylene and polydimethylsiloxane) was studied by laser interferometry. The rheology of dilute and concentrated dispersions in different regions of the phase diagrams and at different temperatures has been studied in detail. Based on the phase diagrams of the compositions, an interpretation of their rheological properties was carried out.

Для получения композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами важно обеспечить низкое межфазное натяжение на границе полимер-наполнитель. Способом обеспечить хорошее сродство является функционализация поверхности частиц наполнителя комплементарными группами. В ИСПМ РАН была предложена оригинальная методика синтеза наноразмерных частиц с ядром из диоксида кремния и органическими периферийными группами. Характерной особенностью данных частиц является их ограниченная совместимость с полимерной матрицей, что приводит к существенному изменению её физикохимических свойств [1–3].

В работе рассмотрены наночастицы с ядром из сверхразветвленного SiO₂ и терминальными метильными и децильными группами, размер частиц составлял 1-2 нм. Методом лазерной интерферометрии изучена их совместимость с полимерами линейного строения – полиизобутиленом и полидиметилсилоксаном, строение которых комплементарно соответственно периферии и ядру наночастиц. Методом ротационной реометрии изучены реологические свойства частиц и их смесей с полимерами. Проведена ИК- и ЯМРспектроскопия композиций.

Благодаря сверхразветвленному строению и концевым органическим группам макромолекулычастицы оказались ограниченно растворимыми в полимерной матрице. Причем децилированные частицы лучше растворялись в полиизобутилене, чем метилированные и, наоборот, с переходом от метильного обрамления частиц к децильному их растворимость в полидиметилсилоксане резко падала. Совместимость компонентов также снижалась при повышении размера частиц и молекулярной массы полимера.

Изучение гомо- и гетерогенных композиций (согласно фазовым диаграммам) показало, что гомогенные системы являлись ньютоновскими жидкостями, тогда как вязкость гетерогенных композиций снижалась с повышением скорости деформирования. Кроме того, оказалось, что фазовое состояние образцов определяется не только соотношением компонентов и температурой, но и внешним механическим полем. В ряде случаев интенсивный сдвиг мог сдвигать фазовое равновесие с переходом от гетерогенных образцов к гомогенным, и наоборот.

Авторы выражают благодарность И.Б. Мешкову (Лаборатория синтеза элементоорганических полимеров, ИСПМ РАН) за предоставление образцов макромолекул-частиц. Работа выполнена за счет средств гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-545.2017.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Serenko O.A., Muzafarov A.M. // Polymer Science Ser. C. 2016. V. 58. P. 93–101.
- Karpukhina E. A., Ilyin S. O., Makarova V. V., Meshkov I. B., Kulichikhin V. G. // Polymer Science, Ser. A. 2014. V. 56. I. 6. P. 798–811.
- Ilyin S.O., Polyakova M.Yu., Makarova V.V., Meshkov I.B., Kulichikhin V.G. // Polymer Science, Series A. 2016. V. 58. I. 6. P. 985–993.

HAHOCTPYKTYPHAR OPFAHN3AUN BUCOKOYTIOPROVEHHUX CMEKTNKOB N NX PEOJOTNYECKNE CBONCTBA NANOSTRUCTURAL ORGANIZATION OF HIGHLY ORDERED SMECTICS AND THEIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

Ильин С. О., Константинов И. И.

Ilyin S. O., Konstantinov I. I. Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, s.o.ilyin@gmail.com

Рассмотрена наноструктурная организация жидких кристаллов с высоким уровнем упорядоченности, полученных на основе производных бифенила и образующих смектики A, C, F, G, H и I. Методом ротационной реометрии проведено детальное исследование реологических свойств мезофаз разной организации, произведено сопоставление их поведения. Показано, как по мере возникновения дополнительных уровней порядка повышается вязкость, прочность структуры и вязкоупругость жидких кристаллов.

The nanostructural organization of liquid crystals with a high level of order, obtained based on biphenyl derivatives and forming smectics A, C, F, G, H, and I, is considered. A systematic study of the rheological properties of mesophases of different organization was carried out using rotational rheometry, and their behavior was compared. It is shown how the viscosity, structural shear stress and viscoelasticity increase with increasing levels of the order of liquid crystals.

Среди жидких кристаллов обычно выделяют нематики, холестерики и смектики, тогда как в действительности существует не менее трех нематических состояний и более десятка смектических [1–3]. Различие мезофаз состоит в разных уровнях наноструктурной организации, например, среди смектиков можно выделить: смектики без упорядочения молекул в слоях (смектики A и C), ортогональные смектики (A, B, E), наклонные смектики (C, I, J, K, F, G, H), смектики с гексагонально упорядоченными молекулами в слоях (B, E, I, J, K, F, G, H), смектики с гексагонально упорядоченными молекулами в слоях (B, E, I, J, K, F, G, H), смектики с наклоном молекул, проекция которого на плоскость перпендикулярную оси молекул параллельна паре граней их гексагональной упаковки (I, J, K), смектики с позиционным порядком молекул в слоях (E, J, K, G, H) и смектики со строго фиксированной ориентацией молекул в слоях (E, K, H). Последние типы смектиков иногда называют пластическими (или мягкими) кристаллами, отражая их бо́льшую схожесть с твердыми телами, чем с жидкостями.

Очевидно, что многообразие структурных организаций жидких кристаллов оказывает решающее влияние на их физико-химические свойства, среди которых вязкостные и релаксационные являются важными для непосредственного применения. Более того, реометрия является чувствительным методом, позволяющим выявить даже слабые переходы, незначительно сказывающиеся на комплексе других свойств жидких кристаллов [4].

В работе были синтезированы и исследованы следующие соединения: пентил 4'-(октилокси)-[1,1'бифенил]-4-карбоксилата (смектик А), 1,5,5-тригидроперфторпентил 4'-(октилокси)-[1,1'-бифенил]-4карбоксилата (смектики А и С), 4'-(октилокси)-[1,1'-бифенил]-4-ил гексаноата (смектики F и G), (S)-4-(5акрилоилокси-4-метилпентаноилокси)-4'-октилоксибифенила (смектик I*) и (R)-4-(5-акрилоилокси-4метилпентаноилокси)-4'-октаноилоксибифенила (смектик H*). Общностью соединений являлось бифениловое ядро, тогда как разные заместители обеспечивали различную молекулярную организацию.

Вязкость жидких кристаллов зависит не только от температуры, но и от фазового состояния. Анализ температурных зависимостей вязкости позволяет четко определить точки переходов между разными полиморфными состояниями жидких кристаллов благодаря скачкообразному изменению их вязкости, которая снижается при уменьшении степени упорядоченности (рис. 1).



Рис. 1. Температурная зависимость вязкости 4'-(октилокси)-[1,1'-бифенил]-4-ил гексаноата.

Для определения температур переходов в образцах может быть использован режим малоамплитудного динамического сдвига, преимуществом которого является возможность измерения вязкоупругости образцов в поликристаллическом состоянии (рис. 2). Например, высокоорганизованный смектик Н* (или, иначе, пластический кристалл) характеризуется значением динамического модуля, лишь незначительно уступающим по величине модулю, присущему поликристаллическому образцу.



Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля (R)-4-(5-акрилоилокси-4метилпентаноилокси)-4'-октаноилоксибифенила.

В результате систематического исследования реологии синтезированных жидких кристаллов, находящихся в разных полиморфных состояниях, оказалось, что появление дополнительного порядка в слоях приводит к значительному возрастанию вязкоупругости соединений, величины наибольшей ньютоновской вязкости и предела текучести, характеризующего прочность слоевой структуры жидких кристаллов.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ № 17-03-00006 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Demus D., Diele S., Grande S., Sackmann H. / Polymorphism in thermotropic liquid crystals // Adv. Liq. Cryst. 1983. V. 6. P. 1.
- Sackmann H. / Plenary Lecture. Smectic liquid crystals. A historical review. // Liquid Crystals. 1989. V. 5. I. 1. P. 43.
- Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004.
- Ilyin S.O., Konstantinov I.I. / Rheological evidence for the existence of subphases in the liquid crystalline 4-nalkoxybenzoic acids // Liquid Crystals. 2016. V. 43. I. 3. P. 369.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ ВИСМУТА ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС

ORGANIC FUEL AFFECTING ON PROPERTIES OF BISMUTH FERRITES PREPARED VIA SELFCOMBUSTION SYNTHESIS

Кандауров М.В., Владимирова Е.В., Дмитриев А.В.

Kandaurov M.V., Vladimirova E.V., Dmitriev A.V.

Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Российская Федерация, mukaejib@gmail.com

В работе представлены результаты исследования ряда образцов чистых и допированных марганцем ферритов висмута, приготовленных при помощи самовоспламеняющегося синтеза. Приводится сравнение параметров решеток, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы полученных образцов. Выявлено, что изменение композиции органического топлива не влияет на свойства получаемых ферритов.

In present study samples of neat and doped bismuth ferrites were investigated. Samples were prepared via selfcombustion synthesis. Properties such as cell parameters remnant magnetization and coercive force were compared within same composition of final materials. Changing composition of organic fuel was evaluated to have no affects on physical properties of obtained samples.

Феррит висмута BiFeO3 является одним из перспективных мультиферроиков, у которого наблюдаются сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения. Монокристалл BiFeO3 не находит широкого применения вследствие наличия большого тока утечки и наличия антиферромагнитной циклоиды. Однако, искажение элементарной ячейки (ЭЯ) BiFeO3 способствует разрушению пространственной циклоиды и проявлению ферромагнитных свойств. Искажения ЭЯ можно добиться путем допирования в катионную подрешетку или снижением размера частиц до наносостояния. На свойства феррита висмута могут влиять такие параметры, как морфология, развитость поверхности и пор полученных частиц и изменение параметров элементарной решетки. В свою очередь, на морфологию получаемого феррита висмута влияют состав прекурсора, метод и условия синтеза. Материалы на основе феррита висмута являются перспективными для использования в микроэлектронике и спинтронике.

В работе исследованы образцы недопированного и Mn- замещенного ферритов висмута (составы BiFeO3 и BiFeO,93Mn0,07O3 соответственно), синтезированные методом самовоспламеняющегося синтеза (CBC). Для изучения влияния органического топлива был приготовлен ряд прекурсоров. Для этого навески исходных оксидов, взятых в стехиометрических соотношениях, растворяли в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавляли раствор органического топлива (винная, лимонная кислоты, цитрат аммония, этиленгликоль, поливиниловый спирт). Полученный раствор упаривали до полученный прекурсор остатка, который после нагревали до 300°С и инициировали реакцию самовоспламенения. Полученный прекурсор после самовоспламенения диспергировали в ступке и отжигали при 780°С в течение 300 минут.

Полученные после отжига образцы феррита висмута аттестовали на фазовый состав и ряд физических свойств. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью XRD-7000 (SHIMADZU) с вторичным монохроматором в Cu K излучении. Расчет параметров элементарной ячейки осуществляли с помощью программы PowderCell v 2.4. Магнитные характеристики синтезированных образцов получены на магнитометре Cryogenic VSM-5T при комнатной температуре в полях до 5 Т.

Были синтезированы следующие образцы: a) BiFeO3, получен из прекурсора приготовленного по методу Печини; b) BiFeO3, получен из прекурсора приготовленного с использованием цитрата аммония и поливинилового спирта в качестве хелатирующих агентов и органических топлив; c) BiFeO,93Mn0,07O3, получен из прекурсора приготовленного по методу Печини; d) BiFeO,93Mn0,07O3, получен из прекурсора приготовленного по методу Печини; d) BiFeO,93Mn0,07O3, получен из прекурсора с использованием цитрата аммония в качестве хелатирующего агента и органического топлива. Рентгенограммы образцов приведены на рис. 1. Полученные фазы характеризуются типичной элементарной решеткой феррита висмута с симметрией R3c. Параметры элементарных ячеек образцов представлены в таблице 1, магнитные характеристики в таблице 2.

Основываясь на данных параметров решеток, можно сделать вывод, что тип использованного органического топлива в прекурсоре не сказывается на изменении параметров решетки. Но на них оказывает влияние введение в состав допанта (7% Мп в В-подрешетку), как и на изменение параметров остаточной намагниченности и коэрцитивной силы.

93

Состав	а	b	c	d
	BiFeO ₃	BiFeO ₃	BiFe _{0,93} Mn _{0,07} O ₃	BiFe _{0,93} Mn _{0,07} O ₃
а, нм	0,5579	0,5577	0,5580	0,5574
с, нм	1,3869	1,3865	1,3861	1,3848

Таблица 1. Параметры решетки полученных образцов.

Таблица 2. Магнитные характеристики полученных образцов.

Состав	a	b	с	d
	BiFeO ₃	BiFeO ₃	BiFe _{0,93} Mn _{0,07} O ₃	BiFe _{0,93} Mn _{0,07} O ₃
M _r , emu/g	0,012	0,020	0,031	0,037
H _c , <i>T</i>	0,079	0,070	0,215	0,110



Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №17-08-00893 "Новый подход к формированию наноструктурированных материалов на основе феррита висмута".

Автор выносит благодарность за помощь в исследовании сотруднице ИХТТ УРО РАН Д.Г. Келлерман.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНОЙ МАТРИЦОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ НАНОЧАСТИЦ

REDUCTION OF SILVER BY POLYETHYLENE OXIDE MATRIX FOR PREPARATION OF NANOPARTICLE MASTERBATCHES

Карковская А. Е., Ильин С. О., Костюк А. В., Бородулина Т. А., Костина Ю. В., Антонов С. В. Karkovskaya A. E., Ilyin S. O., Kostyuk A.V., Borodulina T. A., Kostina J. V., Antonov S. V. *Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

Российской академии наук, karkovskayaae@gmail.com

Для получения суперконцентратов наночастиц серебра предложено использовать непосредственно дисперсионную среду – полиэтиленоксидную матрицу. Введение раствора нитрата серебра осуществляли в растворы полимера, полученные в разных средах – воде, этаноле, диметилсульфоксиде и водно-этанольных смесях. После смешения растворов и удаления растворителя были получены нанокомпозиты, размеры частиц в которых зависели от используемой среды. Дальнейшее нагревание композиций способствовало более полному протеканию реакции восстановления с получением более крупных частиц. Композиции были исследованы методами ИК-спектроскопии, ротационной реометрии, ДСК и ПЭМ.

To obtain masterbatches of silver nanoparticles, it was proposed to use a polyethylene oxide dispersion medium. The introduction of silver nitrate was carried out in polymer solutions obtained in various solvents (water, ethanol, dimethyl sulfoxide and their mixtures). After mixing and removing the solvent, nanocomposites were obtained whose particle sizes depended on the medium used. Further heating of the compositions was promoting a more complete course of the reduction reaction, which led to the synthesis of larger particles. The compositions were studied by IR spectroscopy, rotational rheometry, DSC, and TEM.

Содержащие серебро полимерные нанокомпозиты представляют интерес из-за их бактерицидных свойств. Однако прямое введение наночастиц серебра в полимерную матрицу нерационально из-за формирования ими трудно разрушаемых агрегатов микронных размеров. Выходом могло бы стать использование суперконцентратов, для приготовления которых в настоящей работе предлагается использовать восстановительный потенциал непосредственно полимерной матрицы – полиэтиленоксида. Цель работы состояла в получении полимерных композитов, содержащих наночастицы серебра, исследовании влияния условий введения прекурсора и температурной предыстории на размер частиц и происходящие химические превращения.

Введение прекурсора – нитрата серебра – осуществляли в растворы полиэтиленоксида разных молекулярных масс, приготовленные в диметилсульфоксиде, воде, этаноле и смесях этанол-вода. Для сформированных из данных растворов пленок были получены кривые течения, ПЭМ-изображения, ИК-спектры и термограммы. Также были исследованы образцы пленок, выдержанных в течение нескольких минут при 200°С.

В результате было показано, что размеры синтезированных наночастиц зависят от используемой для приготовления полимерного раствора среды, что, по всей видимости, связано с разными гидродинамическими размерами макромолекул. В пленках, сформированных из водной среды, частицы имеют наименьший размер (1–3 нм) и характеризуются невысокой полидисперсностью (рис. 1, слева). Использование как растворителя этанола приводит к бо́льшей полидисперсности частиц (2–15 нм), тогда как среда диметилсульфоксида способствует формированию как мелких, так и более крупных (30 нм) наночастиц. Температура начала и полнота кристаллизации полиэтиленоксида зависели от размера частиц, из-за их роли как центров кристаллизации.



Рис. 1. ПЭМ-изображение нанокомпозиционной пленки (слева) и оптическая микрофотография того же образца, подвергшегося температурной обработке (справа).

Нагревание нанокомпозитных пленок приводит к существенному изменению их структуры: резко снижается вязкость среды из-за деструкции цепей полимера и повышается диаметр частиц, достигающих уже микронных размеров (рис. 1, справа). Причем предыстория получения систем также оказывает свою роль: образцы из водных сред характеризуются кристаллическим строением, тогда как использование диметилсульфоксида приводит к получению аморфных композиций. Согласно ИК-спектроскопии при окислении цепей полиэтиленоксида происходит формирование карбоксильных и карбоксилатных групп.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА С МЕЗОПОРИСТОЙ ОБОЛОЧКОЙ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONAL NANOSIZED SORBENT BASED ON MAGNETITE WITH MESOPOROUS SHELL AND ITS ANALYTICAL APPLICATION

Киселева М.С., Кубракова И.В.

Kiseleva M.S., Kubrakova I.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Mariya_Kiseleva90@mail.ru

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию нового материала с мезопористой оболочкой, полученного модифицированием магнетита полимерными силанами и поверхностно-активными веществами (Fe3O4@TEOS@CTAB@TEOS+MPTEOS). Наличие двух сорбционных центров обеспечивает взаимодействие этого сорбента как с органическими, так и с неорганическими компонентами, что позволяет его считать полифункциональным материалом. Изучены условия микроволнового синтеза и модифицирования нового магнитного сорбционного материала, охарактеризован его состав и размер частиц. Проведен комплекс исследований его применения в качестве твердофазного экстрагента для развития методов определения микрокомпонентов различной природы, часто присутствующих в следовых количествах. Показана перспективность применения полученного материала в анализе вод.

The present work is devoted to the synthesis and investigation of a new material with a mesoporous shell

obtained by modifying magnetite with polymeric silanes and surfactants (Fe3O4 @ TEOS @ CTAB @ TEOS + MPTEOS). The presence of two sorption centers provides the interaction of this sorbent with both organic and inorganic components, which allows it to be considered a polyfunctional material. The conditions of microwave synthesis and modification of a new magnetic sorption material are studied; its composition and particle size are characterized. A complex of studies of its application as a solid phase extractant for the development of methods for the determination of microcomponents of various nature, often present in trace amounts, has been carried out. The perspectivity of using the obtained material in the analysis of water is shown.

Нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной нанонауки, в последние годы привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины. Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них особых физических и химических свойств.

Структура этих материалов обусловливает большую площадь поверхности, высокую емкость, хорошую кинетику извлечения определяемых компонентов, значительные коэффициенты распределения и, следовательно, высокую эффективность концентрирования аналитов, а также возможность регулирования сорбционных свойств путем модифицирования поверхности. Магнитные свойства частиц обеспечивают возможность очень быстрого (в течение нескольких минут) отделения сорбента от больших объемов раствора, что радикально упрощает и ускоряет процесс концентрирования как в статических условиях, так и в проточных системах и обусловливает простоту сочетания концентрирования с различными методами определения аналитов.

Целью данной работы было получение полифункционального наноструктурированного сорбента на основе магнетита с многослойной мезопористой оболочкой состава Fe₃O₄@TEOS@CTAB@TEOS+MPTEOS и его дальнейшее применение для одновременного или последовательного концентрирования компонентов различной природы.

Простым и быстрым путем к получению таких материалов является микроволновой синтез сорбентов на основе магнетита. Ранее нами было исследовано несколько способов получения наноразмерных сорбентов типа «ядро-оболочка» путем ковалентной и/или нековалентной иммобилизации реагентов (СТАВ, ОА, МРА, TEOS) на поверхности магнитного носителя. Функционализация позволяет направленно изменять свойства сорбирующей поверхности, регулировать селективность сорбции, а также повышает устойчивость сорбента в различных средах (pH = 4÷9), что является важным аспектом для его практического применение в аналитических целях [1-6].

Разновидностью высокодисперсных магнитных сорбентов являются материалы с мезопористой оболочкой на поверхности магнитного носителя. В условиях микроволнового синтеза время получения мезопористых материалов сокращается на порядок, что указывает на эффективность использования такого подхода для разработки новых сорбентов.

В данной работе для получения магнетита с мезопористым слоем, образованным полимерными силанами (TEOS и MPTEOS), использованы мицеллы СТАВ, при концентрации которых в растворе выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), СТАВ формирует палочкообразные мицеллы диаметром порядка 2 нм. В этом случае образующиеся силикатные поры, заполненные СТАВ, служат своеобразной экстракционной ячейкой (нанореактором) для концентрирования органических веществ (фенолов и их производных), а добавленный в реакционную смесь серосодержащий полимер (MPTEOS) обеспечивает извлечение тяжелых металлов. Материал, таким образом, становится полифункциональным [7]. Выбраны условия микроволнового синтеза и модифицирования нового магнитного сорбционного материала, охарактеризован его состав и размеры частиц. Полученные материалы сохраняют магнитные свойства и устойчивы в водных средах соответствующие составу природных вод. Изучены основные сорбционные характеристики материала в статических условиях (влияние pH, времени контакта фаз, природы элюента, V : m, солевого фона) и оптимизированы условия извлечения экотоксикантов различной природы при их

содержании в растворе на уровне мкг/л. На примере определения следовых количеств фенольных производных (4-нонилфенол, 2,4-динитрофенол, бисфенол-А) и тяжелых металлов (Cd²⁺, Pb²⁺; отдельные данные получены также для Cu²⁺, Hg²⁺ и Zn²⁺) в цветных поверхностных и минеральных природных водах разработаны методики анализа и показана эффективность использования нового полифункционального наноразмерного материала с магнитными свойствами для комплексных экогеохимических исследований. Время полного анализа одной пробы занимает 40-50 минут, серии проб – 2-3 часа с использованием методов ВЭЖХ и ЭТААС.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. КУБРАКОВА И.В., КОЩЕЕВА И.Я., ПРЯЖНИКОВ Д.В., МАРТЫНОВ Л.Ю., КИСЕЛЕВА М.С., ТЮТЮННИК О.А. МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА // ЖУРН. АНАЛИТ. ХИМИИ. 2014. Т. 69. № 4. С. 378.
- 2. PRYAZHINIKOV D.V., KUBRAKOVA I.V., KISELEVA M.S., MARTYNOV L.YU., KOSHCHEEVA I.YA. PREPARATION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOSIZED MAGNETIC SOLID-PHASE EXTRACTANTS // MEND.COMM. 2014. V. 24. № 2. P. 130-132.
- 3. ПРЯЖНИКОВ Д.В., КИСЕЛЕВА М.С., КУБРАКОВА И.В. ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МАГНИТНЫЙ НАНОРАЗМЕРНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ МТФЭ-ВЭЖХ-УФ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 4-НОНИЛФЕНОЛА В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ // АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ. 2015. Т. 19. № 3. С. 220-229.
- 4. КУБРАКОВА И.В., ТЮТЮННИК О.А., КИСЕЛЕВА М.С. МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ В РЕШЕНИИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ // АНАЛИТИКА. 2015. ВЫПУСК 2 (21). С. 100-105.
- 5. PRYAZHINIKOV D.V., EFANOVA O.O., KISELEVA M.S., KUBRAKOVA I.V. MICROWAVE SYNTHESIS OF CORE-SHELL NANOSIZED MATERIALS ON THE BASIS OF MAGNETITE FUNCTIONALIZED WITH GOLD AND DOXORUBICINE // NANOTECHNOLOGIES IN RUSSIA. 2017. V. 12. № 3-4. P. 199-207.
- 6. KUBRAKOVA I.V., KISELEVA M.S. MICROWAVE SYNTHESIS OF NANOSIZED MODEL SUBSTANCES AND SORPTION MATERIALS. APPLICATION TO GEOCHEMICAL RESEARCH // GEOCHEMISTRY INT., 2016. V. 54. № 13. P. 1261-1269.
- 7. КИСЕЛЕВА М.С., ПРЯЖНИКОВ Д.В., КУБРАКОВА И.В. МАГНИТНЫЙ СОРБЕНТ С МЕЗОПОРИСТОЙ ОБОЛОЧКОЙ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ // ЖУРН. АНАЛИТ. ХИМИИ (В ПЕЧАТИ, 2017. № 12).

ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ ОСВЕЩЕНОСТИ PEROVSKITE SOLAR CELLS UNDER LOW-LIGHT INTENSITY CONDITIONS

Козлов С.С., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Цветков Н.А., Шевалеевский О.И., Ларина Л.Л.,

Kozlov S.S., Nikolskaia A.B., Vildanova M.F., Tsvetkov N.A., Shevaleevskiy O.I., Larina L.L. *Россия, Институт биохимической физики PAH, sergeykozlov1@gmail.com*

В работе представлены результаты разработки и исследования работы перовскитных солнечных элементов с фотоэлектродом на основе наноструктурированных слоев модифицированного диоксида титана в условиях изменяемого солнечного освещения в пределах 5 – 1000 Вт/м². Показано, что оптимизация параметров фотоэлектрода на основе нанокристаллического диоксида титана позволяет улучшить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую в условиях низкой интенсивности освещения.

This paper presents the results of research and development of perovskite solar cells (PSC) for operating

under high and low light solar irradiation ranging from 5 to 1000 W/m² illumination intensities. It was shown that by optimizing the parameters of nanostructured titanium-dioxide-based photoelectrodes it is possible to enhance the power conversion efficiency of a PSC cells under low lighting conditions.

В последние годы в мире ведется активная разработка и исследование новых типов материалов и солнечных элементов, которые могли бы конкурировать по своим параметрам с традиционными фотопреобразователями на основе кремния. Исследования направлены на поиски новых материалов и оптимизации параметров оптического поглощения фотопреобразователей. Значительный прогресс в этой области был достигнут, когда были представлены обладающие высокими показателями эффективности преобразования энергии перовскитные солнечные элементы (PSC, perovskite solar cells), в которых слой нанокристаллического диоксида титана покрыт слоем светопоглощающих металло-органических галогенидов CH₃NH₃PbX₃ (где X = Br, I). Высокие значения КПД связаны с эффективным поглощением света, а также большой длиной диффузии носителей заряда, что обеспечивает хорошие транспортные характеристики в объеме светопоглощающего материала солнечного элемента. В настоящее время эффективность лабораторных образцов PSC элементов превысила 20% [1], и данный тип фотопреобразователей является серьезным конкурентом традиционным СЭ на основе кремния.

Наши предварительные исследования показали, что существенным преимуществом PSC является их способность работы в условиях низкой освещенности и при рассеянном свете без уменьшения эффективности преобразования. В представленной работе приводится описание технологии конструирования PSC элементов. Полученные элементы обладали достаточной высокой стабильность и КПД преобразования при AM1.5 был получен пределах 14 – 17%. Проведены исследования работы PSC элементов в условиях варьированного освещения в диапазоне 5 – 1000 Вт/м², которые показали возможность их эффективной работы при низкой интенсивности освещения. Была проведена модификация фотоэлектродов солнечных элементов за счет изменения толщины и состава слоя нанокристаллического диоксида титана. Разработанные образцы наноматериалов и солнечные элементы на их основе были охарактеризованы с использованием современных методов исследования. В результате, были получены оптимальные параметры состава и размера наноструктурированного фотоэлектрода, которые позволяют получить максимальные эффективности PSC элементов в условиях нызкой и средней интенсивности солнечной работа при низкой получены оптимальные в раметры состава и размера наноструктурированного фотоэлектрода, которые позволяют получить максимальные эффективности PSC элементов в условиях низкой и средней интенсивности солнечной радиации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop Progress in Photovoltaics: Research and Applications 23 1 (2015).

ИЗМЕНЧИВОСТЬ ОСНОВНЫХ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ VARIABILITY OF THE ELASTIC PROPERTIES OF HEXAGONAL CRYSTALS

Комарова М.А.¹, Лисовенко Д.С.^{1,2}, Городцов В.А.²

Komarova M.A., Lisovenko D.S., Gorodtsov V.A.

1 - Россия, Российская Академия Народного Хозяйства и Государственной Службы,

2 - Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН mk.komarova@mail.ru

В работе проанализирована изменчивость упругих характеристик (модуль Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига) гексагональных кристаллов. Получены аналитические выражения экстремальных значений упругих характеристик и условия, при которых наблюдаются максимальные и минимальные значения. Предложены классификационные схемы экстремальных значений для модуля Юнга и модуля сдвига. На основе экспериментальных данных из справочника Ландолта-Бернштайна дан численный анализ экстремумов упругих характеристик для 143 гексагональных кристаллов. Наибольшее различие между максимальным и минимальным значениями модуля Юнга обнаружено у слоистого кристалла - графита.

We analyzed the variability of the elastic properties (Young's modulus, Poisson's ratio and shear modulus) of hexagonal crystals. Expressions for the extreme values of the elastic characteristics are obtained. Also the conditions are obtained under which the maximum and minimum are observed. Classifications scheme of extreme values for Young's modulus and shear modulus are proposed. Numerical analysis of the extrema for 143 hexagonal crystals was given on the basis of experimental data from the Landolt-Börnstein handbook. The greatest difference between the maximum and minimum values of Young's modulus was found for a layered crystal - graphite.

В современном материаловедении активно стали использовать наноматериалы, которые изготовлены из анизотропных монокристаллов. Упругие свойства анизотропных материалов зависят от ориентации образцов. Упругие характеристики кристаллов, как модуль Юнга $E(\mathbf{n})$, коэффициент Пуассона $v(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ 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:

$$\frac{1}{\mathrm{E}(\mathbf{n})} = \mathrm{s}_{ijkl} \mathrm{n}_{i} \mathrm{n}_{j} \mathrm{n}_{k} \mathrm{n}_{l} \qquad \frac{\mathrm{v}(\mathbf{n}, \mathbf{m})}{\mathrm{E}(\mathbf{n})} = -\mathrm{s}_{ijkl} \mathrm{n}_{i} \mathrm{n}_{j} \mathrm{m}_{k} \mathrm{m}_{l}, \qquad \frac{1}{4\mathrm{G}(\mathbf{n}, \mathbf{m})} = \mathrm{s}_{ijkl} \mathrm{n}_{i} \mathrm{m}_{j} \mathrm{n}_{k} \mathrm{m}_{l}$$

В случае одноосного растяжения единичный вектор **n** направлен вдоль оси растяжения, а вектор **m** перпендикулярен ему. Для задачи сдвига единичный вектор **n** перпендикулярен плоскости скольжения, вектор **m** указывает направления скольжения.

Упругость гексагональных кристаллов характеризуется пятью матричными коэффициентами податливости s_{11} , s_{12} , s_{13} , s_{33} , s_{44} . Ориентацию кристаллического стержня в кристаллографической системе координат удобно также описывать с помощью трех углов Эйлера φ , θ , ψ . Тогда выражения модулю Юнга Е, коэффициента Пуассона ν и модуля сдвига G можно записать в виде [1]

2.
$$\frac{1}{s_{11}E} = 1 + (\Pi_1 - \Pi_{01}\sin^2\theta)\cos^2\theta,$$

3.
$$-\frac{\nu}{s_{13}E} = 1 + (\Pi_2\sin^2\psi + \Pi_{02}\cos^2\theta\cos^2\psi)\sin^2\theta,$$

4.
$$\frac{1}{s_{44}G} = 1 + (\Pi_3\sin^2\psi + 4\Pi_{03}\cos^2\theta\cos^2\psi)\sin^2\theta,$$

5.
$$\Pi_{01} = \frac{\delta}{s_{11}}, \qquad \Pi_{02} = \frac{\delta}{s_{13}}, \qquad \Pi_{03} = \frac{\delta}{s_{44}},$$

6.
$$\Pi_1 \equiv \frac{s_{33} - s_{11}}{s_{11}}, \quad \Pi_2 \equiv \frac{s_{12} - s_{13}}{s_{13}}, \quad \Pi_3 \equiv \frac{2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}}{s_{44}},$$

7. $\delta \equiv s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}.$

Модуль Юнга гексагональных кристаллов 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 параметры Π_{0n} , Π_n и размерный параметр δ являются характеристиками степени анизотропии гексагональных кристаллов. Зависимости модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига являются периодическими функциями с периодами $T_{\theta} = T_w = \pi$.

В работе изучена изменчивость упругих характеристик (модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига) гексагональных кристаллов. Получены аналитические выражения экстремальных значений упругих модулей и даны их численные значения для 143 гексагональных кристаллов из справочника [2]. В результате анализа установлено, что у модуля Юнга возможны три стационарных значения, у коэффициента Пуассона – восемь и у модуля сдвига – четыре. Получены условия, при которых они будут являться максимумами или минимумами. Среди гексагональных кристаллов из справочника [2] найдено шесть, проявляющих отрицательность коэффициента Пуассона (гексагональные ауксетики). Предложены классификационные схемы для экстремальных значений модуля Юнга (Рис.1) и модуля сдвига (Рис.2) гексагональных кристаллов в зависимости от двух безразмерных параметров. 8.



Рис.1. Классификационная схема экстремальных значений модуля Юнга гексагональных кристаллов в зависимости от безразмерных параметров Π_{01} и Π_1 . Кружками отмечены значения безразмерных параметров Π_{01} и Π_1 для 143 гексагональных кристаллов из [2]. E_{1m} E_{2m} , E_{3m} - экстремальные значения модуля Юнга.



Рис.2. Классификационная схема экстремальных значений модуля сдвига гексагональных кристаллов в зависимости от безразмерных параметров Π_{03} и Π_3 . Кружками отмечены значения безразмерных параметров Π_{03} и Π_3 для 143 гексагональных кристаллов из [2]. \overline{G}_n - значения модуля сдвига в стационарных точках, не являющихся экстремальными значениями. G_{1m} G_{2m} , G_{3m} - экстремальные значения модуля сдвига.

11.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-01-00325.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Изменчивость упругих свойств гексагональных ауксетиков. ДАН, 2011 г., Т.441, N 4, C.468-471.
- Nelson D.F. (Ed.), Second and Higher Order Elastic Constants, Vol. 29a of Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter, Springer, 1992.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСЕНСОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ А3В5 ГРУППЫ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ИМПЕДАНСА

INVESTIGATION OF BIO-SENSOR STRUCTURES BASED ON POROUS SEMICONDUCTORS OF A3B5 GROUP BY USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Кошевой В.Л.¹, Белорус А.О.²

Koshevoi V.L.¹, Belorus A.O.²

1 - Россия, Санкт-петербургский горный университет, Санкт – Петербург, 2 - Россия, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург venia.koshevoi.eltech@gmail.com, mop_92@mail.ru

Аннотация: В работе были исследованы резистивные свойства матриц пористых полупроводников в частности пористых полупроводников A3B5 группы (GaP:Te). Исследуемые структуры используются в качестве твёрдой подложки в биосенсорах. Данные исследования проводились с помощью спектроскопии импеданса. Так же в ходе эксперимента были получены пористые матрицы GaP:Te. С помощью РЭМ снимков была изучена их морфология.

Annotation: The paper describes a methodology for studying the resistive properties of porous semiconductors matrix based on porous semiconductor A3B5 group (GaP: Te). The investigated structures are used as a solid substrate in biosensors. These studies were performed using impedance spectroscopy, Their morphology was studied using SEM images

Последние несколько лет внимание исследователей привлекают композитные материалы на основе системы оксида цинка, с использованием матрицы пористых полупроводников A3B5 группу, в частности используя пористый фосфид галлия легированный теллуром (por-GaP:Te) в качестве твёрдой подложки [1-5]. Данный интерес вызван рядом актуальных свойств и преимуществ исследуемых структур. Одним из важнейших свойств этих композитных материалов является высокая химическая стабильность и биосовместимость [1]. Это обеспечивает создание структур для биосенсоров с возможностью биоаналитических измерений. На основе исследуемых композитных материалов появляется возможность создания датчиков с различными типами детектирования [2]. Важным примером отрасли где данные биосенсоры на основе композитных материалов крайне востребованы является медицина.

Сенсорные структуры на основе композиционных материалов в полной мерее отвечают требованиям и запросам современной медицины. Они позволяют создавать высокочувствительные приборы способные регистрировать новые и опасные аналиты [1-2], а также имеют широкий круг определения аналитов (ферменты, глюкоза, ключевые метаболиты, токсины и отравляющие вещества).

Задача работы заключается в получении пористых полупроводников A3B5 группы (GaP:Te) и исследовании их свойств методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии импеданса.

В качестве твердой подложки электрода для нанесения носителя могут выступать пористые полупроводники группы A3B5 (GaP, GaAs, GaN, InP, и т.д.) [7]. Полученные электрохимическим анодным травлением пористые матрицы на основе таких соединений, обладают рядом достоинств и необходимых свойств. Во-первых, подложки на основе por-GaP:Те позволяют обеспечить контролируемую форму и геометрию роста нанобъектов (наностержни оксида цинка). Во-вторых, эти структуры имеют хороший уровень адгезии к оксидам многих металлов (оксид цинка, титана), высокую удельную площадь поверхности, механическую и химическую стабильность [8-11]. Это делает их материалами повышенного структурного совершенства.

Серия пористых матриц GaP с ориентацией [100], n – типом проводимости и легированная Те до

концентрации порядка 3 1017 см-3 были получены методом электрохимического анодного травления в однокамерной ячейке. К данной серии образцов были применены следующие условия травления: потенциостатический режим с повышением UH = 1 B до UK = 40 B и временем травления t = 10 мин.

В дальнейшем в ходе работы для проведения анализа морфологии поверхности por-GaP:Te использовался метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Растровый электронный микроскоп необходим для оценки морфологии и размеров частиц в исследуемых образцах. Данные снимки были получены и описаны в серии работ [12-15]. Данные РЭМ показали, что пористые полупроводниковые структуры GaP:Te относятся к макропористым. Диаметр пор варьировался вплоть до 100 нм.

В ходе эксперимента для части образцов из серии были проведены исследования их резистивных свойств методом импеданса.

Для снятия спектров использовалась комбинированная установка с использованием импедансметра «Z-500 P» (ООО «Элинс») необходимая для исследования свойств поверхности пористых полупроводников при взаимодействии с молекулами различных газов.

В импедансометрии существуют детально разработанные подходы к интерпретации фрагментов годографов. Метод эквивалентных электрических схем широко используется для анализа спектров импеданса. В некоторых случаях фрагментам годографов ставятся в соответствие ясные модели эквивалентных схем из элементов типа резисторов и емкостей.

В ходе эксперимента были получены спектры для серии образцов пористого GaP:Te полученных при потенциостатическом режиме в ходе электрохимического травления.

Основываясь на работы [15-17] были исследованы и описаны характерные участки для спектров импеданса. В частности на годографах импеданса пористого GaP:Те были выявлены при малых частотах характерные участки отвечающие параллельному соединению RC и при больших значения частоты участки характеризующие диффузионный импеданс, часто называемый импедансом Варбурга Zw и представляющий из себя последовательное соединение сопротивлений и конденсатора.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Фонда поддержки научно-проектной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых «Национальное интеллектуальное развитие» в рамках научного проекта № 17-33-80010 «Создание металлических покрытий на пористых материалах методами аддитивных технологий» «мол_эв_а».

Исследование выполнено за счет средств программы повышения конкурентоспособности СПбГЭТУ "ЛЭТИ "Разработка методики получения матриц-носителей на основе порошков пористого кремния для создания систем адресной доставки лекарств нового поколения"

Работа выполнена по коду договора проекта 0021109, конкурса УМНИК 15-12

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Gopikrishnan R., Zhang K., Ravichandran P., Baluchamy S., Ramesh V., Biradar S., Ramesh P., Pradhan J., Hall J., Pradhan A., Ramesh G. Synthesis, Characterization and Biocompatibility Studies of Zinc oxide (ZnO) Nanorods for Biomedical Application // Nano-Micro Letters. 2010. V. 2. № 1. P. 31.
- Zhao L.H., Zhang R., Zhang J., Sun S.Q. Synthesis and characterization of biocompatible ZnO nanoparticles // Crystengcomm. 2012. V. 14. № 3. P. 945.
- Гаврилов А.И., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Получение ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка гидротермальной обработкой// ДАН. Физическая химия. 2010. Т. 432. № 4. С. 486.
- Гаврилов А.И., Капитанова О.О., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р. Особенности гидротермальногосинтеза ориентированных наностержней оксида цинка на подложке из металлического цинка //Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1264.
- 5. Плахова Т.В., Шестаков М.В., Баранов А.Н. Влияние текстурированных затравок на морфологию и оптические свойства массивов наностержней оксида цинка, синтезированных из раствора и газовой фазы

// Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 5. С. 1.

- 6. Заварицкая Т.Н., Караванский В.А., Квит А.В., Мельник Н.Н. "Исследования структуры пористого фосфида галлия" Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 2, С. 235 240
- 7. Зотеев А.В., Кашкаров П.К., Образцов А.Н., Тимошенко В.Ю. "Электрохимическое формирование и отпические свойства пористого фосфида галлия" Физика и техника полупроводников Т.30, № 8, С. 1473 – 1478
- Кашкаров П.К., Головань Л.А., Заботнов С.В. и др. "Увеличение эффективности нелинейно-оптических взаимодействий в наноструктурированных полупроводниках" Физика твердого тела, 2005, том 47, № 1, С. 153 – 159
- 9. Белогорохов А.И., Караванский В.А., Образцов А.Н., Тимошенко В.Ю. "Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия" Письма в ЖЭТФ, Т.60, № 4, С. 262 266
- 10. Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И. "Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP" Физика твердого тела, 2001, том 43, № 9, С. 1693 – 1697
- 11. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. "Оптические свойства нанокомпазитов на основе пористых систем" Успехи физических наук, обзоры актуальных проблем, 2007, Т. 117, № 6, С. 619 638
- Veniamin L. Koshevoi; Anton O. Belorus; Ivan I. Mikhailov; Sergey A. Tarasov;Alexander V. Solomonov; Vyacheslav A. Moshnikov / Luminescent structures based on porous layers of gallium phosphide including embedded arrays of colloidal quantum dots of cadmium chalcogenides // 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2017, P: 1457 1459, DOI: 10.1109/ElConRus.2017.7910847, IEEE Conference Publications
- Veniamin L. Koshevoi; Anton O. Belorus / Study of producing sensors based on porous layers of GaP: Te semiconductors with the use of electrodiffusion contacts // 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2017, P. 1406 1408, DOI: 10.1109/EIConRus.2017.7910833, IEEE Conference Publications
- 14. Кошевой В.Л., Белорус А.О., Пщелко Н.С. / Исследование Получения Сенсоров На Основе Пористых Полупроводников А₃В₅ Группы С Применением Электроадгезионных Контактов // Альтернативные источники энергии в транспортно-технологическом комплексе: проблемы и перспективы рационального использования. 2016. Т. 3. № 2. С. 35-40.
- 15. Кошевой В.Л., Белорус А.О. / Исследование получения сенсоров на основе пористых полупроводников АЗВ5 группы с применением электроадгезионных контактов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Ма- териалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC – 2016», 21–25 ноября 2016 г., Москва. / Под ред. академика РАН А.С. Сигова. – М.: Галлея-Принт, 2016, часть 5. – 317 с.
- 16. Impedance Spectroscopy of Metal-Oxide Nanocomposites V. Tomaev, V. A. Moshnikov, V. P. Miroshkin et al. // Glass Physics and Chemistry 30(5):461-470. 2004.
- 17. Поклонский Н.А., Н.И. Горбачук / Основы импедансной спектроскопии композитов // курс лекций, Минск БГУ, 2005 130с. ISBN 985-485-457-4
- 18. Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. / Импедансная спектроскопия электролитических материалов // Уральский государственный университет, Екатеринбург 2008

«ЗЕЛЕНЫЙ» СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ЭКСТРАКТАМИ МУРРАЙИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ

"GREEN" SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF SILVER BY REDUCTION SILVER IONS OF MURRAYA PANICULATA EXTRACTS

Кошкина О.А., Антропова И.Г., Смолянский А.С., Пхйьо Мьинт У Koshkina O.A., Antropova I.G., Smolyanskii A.S., Phyo Myint OO *Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, E-mail:* olga_koshkina_94 @mail.ru, antropovai @inbox.ru

В работе исследованы частицы серебра, полученные с помощью экстракта растения из Мьянмы мурайи метельчатой. Размер наночастиц серебра определен с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), он составил порядка 10-60 нм в зависимости от условий синтеза.

Нанонаука и наномедицина развиваются очень бурно, совместно дополняя друг друга. Есть доказательные сведения, что поступление в организм наночастиц золота в комбинации с рентгеновским облучением подавляет рост раковых клеток, но сами наночастицы поглощают рентгеновское излучение и перенаправляют его на пораженные опухолевые клетки. Известный факт, что наночастицы серебра имеют целебные антибактериальные свойства [1]. Применение экстрактов лекарственных растений в виде водных или водно-спиртовых растворов в качестве восстановителя ионов серебра позволяет получать наночастицы с заведомо известными свойствами [2, 3]. Известно, что муррайя обладает антиопухолевыми и бактериальными свойствами, что дает работе новую жизнь. И внимание в данной работе привлекли именно серебрянные наночастицы, полученные «зеленым» синтезом. Этот фито-опосредованный синтез представляется экономически эффективным, экологически чистым и простым альтернативным «зеленым» синтезом наночастиц серебра.

Синтез наночастиц производился путем смешения водных или водно-спиртовых экстрактов муррайи с водным раствором нитрата серебра 1 мМ. Путем воздействия на систему дневного рассеянного света или фотооблучения были получены растворы с окраской от темно-красной до коричневой. Облучение произведено на лампе ОСЛ-1 №700027 фирмы «Омо», активность лампы 3.8×1015 квант/с.



Рис. 1а) - Зависимость изменения оптической плотности при длине волны 486,7 нм для экстрактов муррайи от времени фотооблучения; 1б) изображение, полученное с помощью ПЭМ-анализа при увеличении равном 19500. Система 2,5 г Миг/ЕtOH/Ag⁺ после фотооблучения 90 минут. Растворы хранили без доступа света.

Исследованы оптические характеристики растворов и структура полученных агрегатов с помощью ПЭМ анализа. Методом ПЭМ анализа подтвержден факт образования и структуры наночастиц серебра при использовании экстракта муррайи в водной или водно-спиртовой среде. Размер наночастиц равен 20-50 нм. А при фотооблучении образование и рост новой полосы спектрофотометрически обнаружено при 486,7 нм (рис. 1а). ПЭМ анализ (рис. 1б) показал образование наночастиц сферической формы, размером 10-60 нм. В отсутствие экстрактов муррайи в водной системе с ионами серебра восстановление частиц не зарегистрировано (рис. 2а), показано при использовании трековых мембран, Дубна, на поверхности ядерного фильтра нет частиц (рис. 2б), также в отфильтрованном растворе они не обнаружены.





Рис. 2а. Спектр оптического поглощения системы H₂O/Ag⁺, которую хранили на свету в течение 3 месяцев.

Рис. 26. Изображение, полученное с помощью ПЭМ-анализа при увеличении равном 50000. Система H₂O/Ag^{*}.

В работе показано при использовании трековых фильтров (рис. 36), что если на систему подействовать фотооблучением в течении 40 минут и далее растворы подвергнуть действию дневного света в течении 2 часов, то размер наночастиц равен 10-20 нм.



Рис. За. Спектр оптического поглощения системы 2.5г Mur/H2O/Ag⁺ которая облучалась под действием фотооблучения в течении 40 мин, далее 2 часа находилась под действием света, а дальше была помещена в темноту.



Рис.36. изображение, полученное с помощью ПЭМ-анализа при увеличении равном 150000 раз. Система 2,5 г Mur/EtOH/Ag⁺ после фотооблучения 40 минут и воздействия дневного света 2 часа. Далее растворы хранили без доступа света.

Следовательно, использование лекарственных растений в качестве восстановителей для синтеза наночастиц серебра позволит получить структуру наночастиц со сферической формой и размером от 10-60 нм. Фотооблучение раствора в момент агрегации частиц позволяет уменьшить размер наночастиц, и данные кластеры стабильны от времени. Интересным считается подействовать на систему другими источниками ионизирующего излучения для получения частиц с еще меньшим размером.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Franco Cataldo, Ornella Ursin, Giancarco Angelini. Syntesis of silver nanoparticles by radiolysis, photolysis and chemical Reduction of AgNO3 in Hibiscus sabdariffa infusion (karkade) // J. Radiation Nucl. Chem, 2016. – Vol. 307. PP. 447-455.
- Смагин В.П., Фадин И.М. Взаимодействие трифторацетата серебра с кверцетином в малополярных органических средах // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. №9
- Е.А. Шкаранова, А.Р. Азнагулова, А.Ф. Кривощепов, В.В. Смагина, Г.В. Авраменко. Антибактериальные свойства гидрозолей серебра. Сборник научных трудов конф. "Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ". – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. - Вып. 188. - С. 149-150.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ DEVELOPMENT OF THE METHOD OF OBTAINING NANOCOMPOSITE THIN FILM MATERIALS

Латыпова А. Р, Бурый Д. С., Левашов А. С.

Latypova A. R., Buryi D. S., Levashov A. S.

Россия, Кубанский Государственный Университет, г. Краснодар, latypova9419@mail.ru, aslevashov@mail.ru, buryy.ds@gmail.com

Прозрачные проводящие оксиды составляют особый класс полупроводников, которые, как правило, имеют широкую область запрещенной зоны и являются прямозонными полупроводниками. На сегодняшний день тонкопленочные материалы на основе оксидов индия-олова имеют наилучшее сочетание характеристик с точки зрения электрической проводимости и оптического пропускания. Настоящее исследование посвящено изучению физико-химических характеристик тонких пленок проводящих оксидов, полученных гидролизным методом.

Transparent conductive oxides constitute a special class of semiconductors, which, as a rule, have a wide band gap and are direct-band semiconductors. Today, thin film materials on the based on indium-tin oxide have the best combination of characteristics in terms of electrical conductivity and optical transmission. The present study is devoted to the study of the physicochemical characteristics of thin films of conductive oxides produced by the hydrolysis method.

Оксид индия-олова (ITO) относится к проводящим оксидам. Оба оксида, входящие в состав ITO обладают достаточно высокой оптической прозрачностью и электрической проводимостью. Сочетание таких уникальных характеристик позволило применять данный материал практически во всех областях промышленности. Тонкие пленки оксида индия-олова используют в качестве анодного слоя в сэндвичевых микроэлектронных устройствах [1]. Нанесение таких покрытий на авиационные стекла препятствует их обледенению, также возможно использование тонких пленок как энергосберегающих покрытий и сенсоров химического состава различных сред [2].

На данный момент существует широкий круг различных методов получения тонких композитных
пленок. Ранее, сотрудниками кафедры органической химии КубГУ был разработан метод получения тонких пленок диоксида олова [3]. Суть метода заключается в получении оловоорганического прекурсора (тетракарбамата олова) с последующей процедурой нанесения его на подложку методом центрифужного полива и обжигом полученной пленки до ее полного отверждения. Позже, нами был синтезирован новый прекурсор пленок оксида индия. Из полученных прекурсоров (кристаллы от светло-желтого до белого цвета) готовились растворы. Смешение растворов в различных пропорциях и концентрациях позволяет варьировать толщину пленок и содержание индия и олова в структуре пленки. Так, нами были получены пленки различного состава и толщины (от 40 до 160 нм). Как показывают результаты исследования среза пленки диоксида олова, при нанесении растворов с концентрацией 5 % средняя толщина пленок составляла 110-120 нм (Рис. 1).

Также была изучена морфология поверхности пленок оксида индия-олова (Рис. 2). Увеличение доли индия в составе пленки приводит к увеличению кристалличности и шероховатости пленки и, как следствие, увеличению ее проводимости. Преимуществом перед использованием в качестве прекурсоров тонких пленок солей олова или индия, является большая оптическая прозрачность получаемых пленок (Рис. 3, таблица 1) и отсутствие дефектов.



Рис. 1. Микрофотография среза пленки диоксида олова, полученная с использованием растрового микроскопа.



Рис. 2. Изображения тонких пленок оксида олова с содержанием индия 10 мольн. % (слева) и 50 мольн. % (справа), полученные АСМ.



Рис. 3. Спектральные характеристики пленки оксида индия-олова состава 50/50 1 – чистое стекло, 2 – пленка из нов. прекурсора/карбамата олова, 3 – пленка из хлорида индия/карбамата олова

Таблица 1. Изменение отражения	при длине волны 555 нм для	пленок состава In/Sn 50/50,
ПОЛУЧЕННЫ.	х из различных прекурсоров.	

Длина волны, нм	Пленка состава In/Sn 50/50 , прекурсоры	Пропускание, %	Пропускание относительно стекла, %
555	Чистое стекло	91,0	100,0
555	Новый прекурсор	87,4	96,0
555	Хлорид индия	85,4	93,8

Проводимость пленок измеряли двухзондовым методом. В процессе изучения проводимости было обнаружено, что в течение первых двух суток после отверждения пленок при высоких значениях температуры происходит спад сопротивления, затем значения сопротивления выходят на плато. Природа такого изменения проводимости, вероятно, связана с изменением структуры пленок в течение первых двух суток. Следует отметить, что пленки с большим содержанием индия показывают более стабильные результаты по измерению проводимости.



Рис. 4. Изменение удельного сопротивления для пленок оксида индия-олова различного состава.

Проведенные исследования показали, что возможно нанесения пленок оксида индия-олова из нового прекурсора-карбамата олова гидролизным методом, не требующим использования сложного оборудования на установке центрифужного полива с удовлетворительными показателями проводимости и оптической прозрачности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ko, Yoon-Duk. Low temperature deposited transparent conductive ITO and IZTO films for flat panel display applications. // Yoon-Duk Ko, Joo-Yeob Kim, Hong-Chan Joung, Shi-Hyun Ahn, Kyung-Soo Jang, Youn-Jung Lee, Junsin Yi. // Journal of Ceramic Processing Research. 2013. V. 14. № 2. Pp. 183 187
- Renard, L. Hybrid organotin and tin oxide-based thin films processed from alkynylorganotins: synthesis, characterization, and gas sensing properties. / L. Renard, J. Brotz, H. Fuess, A. Gurlo, R. Riedel, T. Toupance // Appl. Mater. Interfaces. - 2014. - V. 6. - P. 17093 – 17101.
- 3. Андреев А.А., Левашов А.С. Способ получения тонких пленок диоксида олова. Патент РФ RU 2446233 C1. Опубликовано: 27.03.2012. бюл. №9.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КУКУРБИТУРИЛОВ И СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С СУЛЬФОНАТОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В РАСТВОРАХ

PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF CUCURBITURIL COMPLEXES WITH SULFONATOALKYL-SUBSTITUTED STYRYL DYES IN SOLUTIONS

Лач Е.А.^{1,2}, Лобова Н.А.^{1,2}, Александрова Н.А.², Ведерников А.И.², Громов С.П.^{1,2}

Latch L¹², Lobova NA.¹², Aleksandrova NA.², Vedernikov A.I.², Gromov S.P.¹²

1 - Россия, Московский физико-технический институт, lizette_latch@email.su

2 - Россия, Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Исследуются комплексы с кукурбитурилом стириловых красителей, различающихся длиной Nзаместителя и стерическим объемом заместителя в бензольном кольце. Изучается влияние этих факторов на возможность протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения красителей. Установлено, что все соединения способны эффективно димеризоваться в полости кукурбит[8]урила; длина N-заместителя не оказывет значительного влияния на протекание реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, в отличие от стерического объема ароматического фрагмента.

Complexes of cucurbituril and styryl dyes differing in the length of N-substituent and the steric volume of substituent in benzene ring are studied. We determine these factors' impact on ability of the dye to undergo [2+2]-photocycloaddition reaction. It was found that all compounds are capable of effective dimerization inside cucurbit[8]uril cavity; N-substituent's length doesn't have a significant influence on [2+2]-photocycloaddition proceeding, unlike steric volume of aromatic fragment.

Известно, что стириловые красители способны образовывать комплексы включения с кукурбит[8]урилами в водных растворах.

Кукурбит[8]урилы (CB[8]) – макроциклические кавитанды, состоящие из восьми гликольурильных фрагментов; в настоящее время широко изучаются комплексы с их участием в качестве молекул-«хозяев». В качестве молекул-«гостей» в данной работе исследуются сульфонатоалкильные производные стириловых красителей 1-3.



Рис. 1. Структуры кукурбит[8]урила (слева) и стириловых красителей 1-3 (справа)

Эти соединения имеют бетаиновую структуру (т.е. легче растворимы в воде по сравнению с их катионными аналогами) и образуют с кавитандами устойчивые комплексы включения составов 1:1 и 2:1 в водных растворах.

В последнем случае, молекулы красителя, помимо транс-цис-изомеризации, способны димеризоваться внутри полости кукурбитурила и вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения при облучении видимым светом. [1]



Рис. 2. Протекание реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в комплексе **1**₂@CB[8]

Вообще, реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения не является стереоспецифичной, т.е. в её результате образуется смесь различных изомеров циклобутана. Эту проблему можно обойти предорганизацией реагентов, например, как в данном исследовании, внутри полости кавитанда. Так, в ходе реакции образуется единственный изомер производного циклобутана из 11 возможных.

Нами были проварьированы длина *N*-заместителя и стерический объем заместителя в бензольном кольце с целью оценки влияния этих факторов на протекание реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

В ходе работы было установлено, что и для диметокси-, и для краунзамещённого красителей возможно образование комплексов включения состава 2:1 по типу «голова-к-хвосту» – молекула кавитанда располагается над винилпиридиновым фрагментом каждой из молекул красителя. При этом красители димеризуются в полости кавитанда.

Для красителей с диметокси- заместителем в бензольном кольце наблюдается эффективная реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в водном растворе в присутствии кукурбит[8]урила вне зависимости от длины *N*- заместителя в составе гетероциклического фрагмента. Краунсодержащие соединения в тех же условиях [2+2]-фотоциклоприсоединению не подвергаются. Эти данные были подтверждены спектрами поглощения в видимом диапазоне и спектрами ¹Н ЯМР. Таким образом, возможно управление протеканием [2+2]-фотоциклоприсоединения путём введения в состав молекулы-«гостя» заместителя повышенного стерического объёма.

Перспективы практического использования [2+2]-фотоциклоприсоединения лежат в области фотоуправляемых супрамолекулярных устройств, а также в создании функциональных наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №15-13-00163).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J. Photocontrolled Molecular Assembler Based on Cucurbit[8]uril: [2+2]-Autophotocycloaddition of Styryl Dyes in the Solid State and in Water // Eur. J. Org. Chem., 2010. pp. 2587–2599.

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖАРОСТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ZRB2, ZRSIB И ZRSIB/SIBC

STRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND OXIDATION RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED ZRB₂, ZRSIB AND ZRSIB/SIBC COATINGS

Лемешева М.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.

Lemesheva M., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», lemescheva.margarita@yandex.ru, kiruhancev-korneev@yandex.ru

В эксплуатационных условиях работы компоненты, такие как ведущая кромка сверхзвукового летательного аппарата или рабочие и сопловые лопатки газотурбинных двигателей, подвергнуты воздействию высоких температур, поэтому нуждаются в сохранении геометрической целостности и надёжности во время Диборид циркония является передовым материалом В семействе ИΧ эксплуатации. ультравысокотемпературной керамики (УВТК) из-за высокой температуры плавления (3245 °С), высокой теплопроводности (57. 9 Вт/(м·К)), низкого коэффициента теплового расширения (5, 9×10⁻⁶ ° C⁻¹), [1], высокой твердости (22 ГПа) и износостойкости [2]. Все выше перечисленные свойства делает этот материал привлекательным для нанесения в качестве защитных (жаростойких) покрытий в авиакосмической отрасли промышленности. Известны двухкомпонентные покрытия ZrB₂. Перспективным методом нанесения таких покрытий является магнетронное распыление. Однако, в отличие от объёмного материала, покрытие ZrB2 начинает окисляться уже при температурах выше 700 °C [3], что является их главным недостатком. Этой проблемы можно избежать добавлением в двухкомпонентные покрытия Si или применение добавочных слоёв, таких как SiC, ZrSi₂, Si₃N₄, MoSi₂ и т.д., в результате чего образуется плотный защитный оксид SiO₂.

Для осаждения покрытий применялся метод магнетронного распыления. Распыляемые композиционные мишени ZrSiB (элементного состава 64, 7%Zr-20%Si-15,3B диаметром 120 мм и толщиной 6 мм) и ZrB (80,5%Zr-19,5%B) были изготовлены путём самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Мишень SiBC (диаметром 120 мм и толщиной 10 мм) изготовили по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия). Осаждение проводилось в среде аргона на подложке из оксида алюминия. Структура, химический и фазовый состав покрытий были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа, а также оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. С помощью метода наноиндентирования были определены твердость, модуль упругости и упругое восстановление покрытий. Для оценки стойкости к высокотемпературному окислению покрытия отжигались при 1200 °C в течение 1 часа, кроме того производилось термоциклирование покрытий при 1000 °C (20, 50 и 100 циклов по 5 минут). Однослойное покрытие также отжигали при 1400 °C (10 минут).

Полученные результаты показывают, что основной структурной составляющей всех трех видов

покрытий является гексагональная фаза ZrB₂. В покрытии ZrB₂ размер кристаллитов этой фазы составляет 8,46 нм. В результате легирования кремнием размер кристаллитов фазы h-ZrB₂ в покрытии ZrSiB уменьшается до 2,3 нм, а введение слоев с высоким содержанием кремния привело к аморфизации структуры. Максимальная твердость 37,4 ГПа, зафиксированная для покрытия ZrB₂, оказалась выше, чем из литературных данных [2, 4]. Что касается жаростойкости, то покрытие ZrB₂ окисляется уже при 800 °C, в то время как оба покрытий с Si характеризуются хорошей стойкость к высокотемпературному окислению выше 1200 °C. Защитные свойства покрытий обусловлены формированием на поверхности в процессе окисления слоя SiO₂, с диспергированными в нём наночастицами ZrO₂. Проведённая оптимизация состава позволила получить покрытия, которые сопротивлялись окислению до температуры 1500°C. Таким образом, покрытия cuстемы ZrSiB и ZrSiB/SiBC являются перспективными материалами для защиты деталей и узлов самолётов и космических аппаратов.

In operational working conditions components, such as the leading edge of the supersonic aircraft or working and nozzle shovels of gas-turbine engines, are subjected to influence of high temperatures therefore need preservation of geometrical integrity and reliability during their operation. Diborid of zirconium is the advanced material in family of ultrahigh-temperature ceramics (UVTK) because of high temperature of melting (3245 °C), high heat conductivity (57. 9 W / (m • K)), low coefficient of thermal expansion (5, 910⁻⁶ of °C - 1), [1], the high hardness (22 GPA) and wear resistances [2]. All are higher the listed properties does this material attractive to drawing as protective (heat-resistant) coverings in an aerospace industry. Two-component coverings of ZrB2 are known. A perspective method of drawing such coverings is magnetron dispersion. However, unlike volume material, the covering of ZrB2 begins to be oxidized already at temperatures over 700 °C [3] that is their main shortcoming. This problem can be avoided addition in two-component coverings of Si or application of additional layers, such as SiC, ZrSi2, Si3N4, MoSi2, etc. therefore dense protective SiO2 oxide is formed.

The method of magnetron dispersion was applied to sedimentation of coverings. The sprayed composite targets of ZrSiB (element structure 64, 7%Zr-20%Si-15,3B with a diameter of 120 mm and 6 mm thick) and ZrB (80,5%Zr-19,5%B) have been made by the self-extending high-temperature synthesis. SiBC target (diameter of 120 mm and 10 mm thick) was made on technology of hot pressing on the DSP-515 SA installation ("Dr. Fritsch", Germany). Sedimentation was carried out in the environment of argon on a substrate from aluminum oxide. The structure, chemical and phase composition of coverings have been studied by means of the scanning electronic microscopy, the X-ray phase analysis, the power dispersive analysis, and also optical issue spectroscopy of the smoldering category. Hardness, the module of elasticity and elastic restoration of coverings have been determined by a method of a nanoindentation. For an assessment of resistance to high-temperature oxidation of a covering were annealed at 1200 °C within 1 hour, besides thermocycling of coverings at 1000 °C was made (20, 50 and 100 cycles 5 minutes). The single-layer covering was also annealed at 1400 °C (10 minutes).

The received results show that the main structural component of all three types of coverings is the hexagonal phase ZrB2. In ZrB2 covering the size of crystallites of this phase makes 8,46 nanometers. As a result of an alloying silicon the size of crystallites of the phase h-ZrB2 in a covering of ZrSiB decreases to 2,3 nanometers, and introduction of layers with the high content of silicon has led to amorphicity of structure. The maximum hardness of 37,4 GPA recorded for ZrB2 covering was higher, than from literary data [2, 4]. As for heat resistance, the covering of ZrB2 is oxidized already at 800 °C while both coverings with Si are characterized good resistance to high-temperature oxidation higher than 1200 °C. Protective properties of coverings are caused by formation on a surface in the course of oxidation of a layer of SiO2, with ZrO2 nanoparticles dispersed in him. The carried-out optimization of structure has allowed to receive coverings which resisted oxidation up to the temperature of 1500 °C. Thus, coverings of the ZrSiB and ZrSiB/SiBC system are perspective materials for protection of details and knots of planes and spacecrafts.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sonber J. K. et al. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29(2011) 21
- 2. Wang Tie-Gang et al. J. Mater. Sci. Technol. 28(11)(2012) 981
- 3. Padovano Elisa.//http://porto.polito.it/2599760/ since: April 2015
- 4. C. Mitterer et al. Surf. Coat. Technol. 54/55 (1992) 329-334

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕЛЕНИДА ВИСМУТА НА ОСНОВЕ ГАЛАКТОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦ

SYNTHESIS OF BISMUTH SELENIDE WATER-SOLUBLE NANOCOMPOSITES ON THE BASE OF GALACTOSE-CONTAINING POLYSACCHARIDES

Лесничая М.В., Сапожников А.Н, Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Lesnichaya M.V., Sapozhnikov A.N., Sukhov B.G., Trofimov B.A. Россия, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, mlesnichaya@mail.ru

С использованием стабилизирующего потенциала арабиногалактана, галактоманнана и к-каррагинана в результате ионообменного взаимодействия Ві³⁺ с предварительно синтезированными из блочного элементного селена ионами Se²⁻ получены новые водорастворимые агрегативно-устойчивые нанокомпозиты селенида висмута (III). Установлено, что полученные нанокомпозиты имеют двухфазную аморфнокристаллическую структуру и состоят из наночастиц Bi₂Se₃ преимущественно сферической формы с гексагональной кристаллической решеткой, размер которых варьирует в интервале 2-36 нм.

Novel water-soluble aggregate-resistant nanocomposites of bismuth selenide (III) were prepared by a ionexchange interaction of Bi^{3+} with pre-synthesized from block elemental selenium ions Se^{2-} and with use of the arabinogalactan, galactomannan, and κ -carrageenan stabilizing potential. It is found that the nanocomposites obtained have a two-phase amorphous-crystalline structure and consist of Bi_2Se_3 nanoparticles with a hexagonal crystal lattice and a predominantly spherical shape, the size of which varies in the 2-36 nm range.

Селенид висмута является одним из представителей группы полупроводниковых материалов с общей формулой A₂^VB₃^{VI}, привлекающих повышенное внимание исследователей, вследствие большого потенциала использования данных соединений в оптоэлектронных устройствах, телевизионных камерах, ИКспектроскопии, оптических записывающих системах, электромеханических и термоэлектрических приложениях [1]. Кроме того, имеются сведения об успешном применении наночастиц Bi₂Se₃ в биомедицинских приложениях, в частности в противоопухолевой термической химиотерапии, а также в качестве контрастирующего агента для биосьемки [2]. Одним из возможных и доступных способов получения водорастворимых агрегативно-устойчивых наночастиц Bi₂Se₃ является использование в качестве селенирующего агента ионов Se²⁻ легко генерируемых из блочного элементного селена [3], а в качестве стабилизирующих лигандов для пассивации энергонасыщенной поверхности наночастиц Bi₂Se₃ доступных природных полисахаридов арабиногалактана (АГ), галактоманнана (ГМ) и каррагинана (КГ), ранее уже хорошо зарекомендовавших себя в качестве эффективных стабилизаторов металлических и халькогенидных наночастиц [4].

В настоящей работе мы сообщаем о результатах использования природных полисахаридов арабиногалактана, галактоманнана и каррагинана в качестве стабилизирующей матрицы для синтеза наночастиц селенида висмута.

Агрегативно-устойчивые водорастворимые нанобиокомпозиты Bi₂Se₃/AF, Bi₂Se₃/FM и Bi₂Se₃/KF с

содержанием селенида висмута 11-13 % впервые получены в водной среде в результате ионообменного взаимодействия ионов Se²⁻ (генерируемых из bulk-образцов элементного селена в основновосстановительной системе «гидразингидрат – щелочь) [3] и ионов Bi³⁺.

Предположительно, стабилизация формирующихся наночастиц селенида висмута обеспечивалась присутствием в составе реакционной среды полисахаридных макромолекул АГ, ГМ, КГ, выступающих в роли пассиваторов поверхности наночастиц. Полученные нанокомпозиты представляли собой водорастворимые порошки коричневого цвета с выходами 78-94 %.

Согласно полученным рентгенографическим данным, нанокомпозиты селенида висмута на основе АГ и ГМ характеризуются двухфазной аморфно-кристаллической структурой. На их дифрактограммах присутствуют сильноуширенные рефлексы соответствующие металлхалькогенидной составляющей (семейству соединений с общей формулой (Bi₂Se₃)_m(Bi₂) нанокомпозитов, причем в наибольшей степени вероятности данные рефлексы можно отнести к соединению Bi₃Se₂ имеющему гексагональную кристаллическую ячейку с экспериментально определенными параметрами: а = 4.192 и с = 57.45 Å (эталонные параметры составляют а =4.256 и с = 58.73 Å). По уширению линий с d = 3.068 и d = 2.096 Å определены размеры кристаллитов составляющие 2.2 нм. Наблюдаемое посредством РДА преобладание фазы Bi₃Se₂ происходит, вероятно, вследствие имеющегося избытка ионов висмута в реакционной среде, что также может являться одним из способов регулирования состава и свойств получаемых нанокомпозитов. Однако в соответствии с данными рентгеновского спектрального микроанализа элементный состав данного нанокомпозита представлен помимо элементов органической составляющей 8.25 % Ві и 4.29 % Se по массе, что четко свидетельствует о формировании селенида висмута преимущественно состава Bi₂Se₃ (возможно недетектируемых посредством РДА) с присутствием небольшого количества соединений висмута Bi₃Se₂, Bi₃Se₄. В целом, необходимо отметить, что дифрактограммы всех полученных нанокомпозитов селенида висмута характеризуются наличием сильноуширенных рефлексов, тогда как нанокомпозиты Bi₂Se₃/д-КГ характеризуются аморфной структурой, вероятно вследствие формирования сверхмалых металлхалькогенидных кластеров в процессе синтеза данных нанокомпозитов, что может свидетельствовать о преимущественном формировании в результате выбранных экспериментальных условий очень мелких (до 5 нм) наночастиц.



Рис. 1. Дифрактограмма нанокомпозита Bi₂Se₃/AГ (13 % Bi₂Se₃)

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии нанокомпозиты Bi₂Se₃/AГ и Bi₂Se₃/ГМ формируются в виде распределенных в полисахаридной матрице низкоконтрастных в проходящем рентгеновском излучении наночастиц с формой близкой к сферической. Дисперсное распределение наночастиц Bi₂Se₃ в матрице АГ является достаточно узким (77 % частиц находятся в размерном диапазоне 4.5-6.4 нм). При этом средний размер частиц составляет 4.8 нм, тогда как в матрице ГМ наблюдалось формирование более крупных частиц со средним размером 25 нм и достаточно широким распределением

дисперсности.

Установлено, что спектры оптического поглощения водных растворов нанокомпозитов селенида висмута в различных полисахаридных матрицах в спектральном диапазоне 200-800 нм имеют невыразительный характер с плавным ростом в области высоких энергий. При этом, в спектре поглощения Bi₃Se₂/AГ в области 310-360 нм имеется достаточно хорошо выраженное плато, свидетельствующее о присутствии в составе нанокомпозита очень мелких наночастиц селенида висмута с узким распределением дисперсности, что очень хорошо коррелирует с данными РДА и ПЭМ данного нанокомпозита. Тогда как для нанокомпозитов на основе ГМ и КГ данное плато является менее выраженным и представлено небольшим перегибом в области 300-370 нм и 260-300 нм соответственно, вероятно вследствие формирования в данных полисахаридных матрицах более крупных частиц Bi₂Se₃ с высокой полидисперсностью, о чем также может свидетельствовать и более высокий фон растворов Bi₂Se₃/ГМ и Bi₂Se₃/КГ в области 400-600 нм по сравнению с раствором нанокомпозита на основе АГ.

Таким образом с использованием стабилизирующего потенциала природных полисахаридов арабиногалактана, галактоманнана и каррагинана, а также простого, экологичного способа генерирования высокореакционноспособных селенид-анионов из элементного селена выступающих в качестве селенирующего агента нами впервые получены и детально охарактеризованы водорастворимые агрегативноустойчивые нанокомпозиты содержащие КТ Bi₂Se₃ со средним размером 2-36 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-33-00623 мол_а

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. M. Ramezani, A. Sobhani-Nasab, A. Davoodi // J Mater Sci: Mater Electron DOI 10.1007/s10854-015-3099-8.
- Z. Li, Y. Hu, K. Howard, T. Jiang, X. Fan, Z. Miao, Y. Sun, F. Besenbacher, M. Yu // ACS Nano DOI: 10.1021/acsnano.5b06259.
- Е.А. Карпова, Б.Г. Сухов, Л.И. Колесникова, Б.Я. Власов, О.П. Ильина, А.В. Артемьев, М.В. Лесничая, Н.Н. Погодаева, С.А. Сайванова, С.В. Кузнецов, Б.А. Трофимов // патент на изобретение RUS 255799230.12.2013
- Г.П. Александрова, А.С. Боймирзаев, М.В. Лесничая, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 2. С. 317-326.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ SYNTHESIS OF NANOPARTICLES IN MULTIGAP SPARK DISCHARGE GENERATOR

Лизунова А.А., Мыльников Д.А., Иванов В.В.

Lizunova A.A., Mylnikov D.A., Ivanov V.V.

Россия, Московский физико-технический институт, anna.lizunova@gmail.com, mylnikov.da@yandex.ru, ivanov.vv@mipt.ru

Аннотация. Представлены исследования структуры и морфологии аэрозольных наночастиц, полученных в импульсно-периодическом газовом разряде (ИГР) в аргоновой атмосфере при эрозии электродов из кремния, германия, тантала и меди. Установлено, что средний размер получаемых первичных частиц не превышает 20 нм, частицы формируют субмикронные агрегаты фрактальной структуры. Фазовый состав частиц при одинаковых условиях синтеза различен: при эрозии полупроводниковых электродов получены кристаллиты Si, Ge в аморфной матрице соответствующих оксидов, обнаружены сферические частицы Ge со структурой ядро-оболочка, при эрозии металлических электродов формируются оксиды тантала и меди.

Abstract. Investigation of structure and morphology of aerosol nanoparticles obtained in a multigap spark discharge generator (SDG) in an argon atmosphere are performed with the erosion of electrodes from silicon,

germanium, tantalum and copper. It is established that the mean size of the primary particles obtained are less than 20 nm, the particles form submicron aggregates of the dendritic structure. The phase composition of particles under identical conditions of synthesis is different: crystalline particles of Si and Ge are obtained in the amorphous matrix of the corresponding oxides, spherical core-shell Ge nanoparticles were found out, tantalum and copper oxides are obtained during erosion of metal electrodes.

Введение

В настоящее время большой интерес представляет синтез наночастиц полупроводниковых, металлических и оксидных наночастиц для различных применений, таких как фотоника, электроника и медицина. Так, например, кремниевые наночастицы с диэлектрическим покрытием из диоксида кремния используют для создания нового типа памяти на базе транзисторов с плавающим затвором [1], высокодисперсные нанопорошки тантала являются исходным материалом для формирования диэлектрического слоя из оксида тантала в высокоемких конденсаторах [2].

Известно большое количество методов синтеза наночастиц в жидких и газовых средах [3]. Синтез наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде позволяет получать первичные наночастицы с характерными размерами 1-20 нм высокой чистоты широкого спектра материалов с производительностью до 5 г/ч [4]. В работах [5,6] показаны применения наночастиц, синтезированных методом ИГР, для создания высокочувствительных газовых сенсоров [5] и функциональных микроструктур методом аэрозольной печати [6].

Экспериментальная установка

Для получения наночастиц полупроводников использовали многозазорный газоразрядный генератор, описанный в работе [4], со следующими условиями синтеза: 2-6 пар электродов, напряжение конденсатора 2,8 – 3,6 кВ, частота поджигающих импульсов 310 Гц, атмосфера проточного аргона чистотой 6.0, подаваемого из баллона с расходом 4 - 7 л/мин. Содержание остаточного кислорода в проточном аргоне, контролируемое датчиком АКПМ-1-02, не превышало 0,01%. Собранные ПЭМ-сетки, устанавливаемые в потоке аэрозоля, переносили без контакта с воздухом в бокс с атмосферой аргона, где материал консервировали в емкости с гексаном для последующих анализов на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) с энергодисперсионным спектрометром для элементного микроанализа X-MAXN OXFORD Instruments. Перенос образцов на ПЭМ-сетке в камеру микроскопа осуществлялся на воздухе с экспозицией не более 3 минут.

Результаты и обсуждения

ПЭМ изображения наночастиц и соответствующие картины электронной дифракции представлены на рисунке 1. Средний размер и стандартное отклонение первичных наночастиц, полученных при эрозии медных, танталовых, германиевых и кремниевых электродов составили 5,7 ± 3,6 нм, 5,2 ± 1,4 нм, 12,5 ± 4,9 нм, 18,2 ± 6,6 нм. Согласно анализу картин высокого разрешения, электронных дифракций и элементных профилей отдельных частиц и их агрегатов при эрозии электродов из Cu, Ta, Si и Ge формируются наночастицы со следующим фазовым составом: смесь оксидов меди CuO/Cu₂O, оксид тантала Ta₂O₅, мелкие кристаллы кремния в обширной аморфной оксидной матрице, кристаллические частицы германия в аморфной матрице и сферические частицы германия, покрытые оболочкой из оксида германия, соответственно.



Рис. 1 - ПЭМ изображения наночастиц, полученных методом ИГР: а) СиО, б) Та₂O₅, в) Si/SiO₂, г) Ge/GeO₂ и соответствующие картины электронной дифракции

В условиях наличия остаточного кислорода в установке, удалось получить частично окисленные частицы германия и частицы со структурой полупроводниковое Ge ядро-оксидная аморфная оболочка, кристаллы кремния в аморфной матрице, оксид тантала и оксиды меди. То, что частицы тантала полностью окислены, частицы кремния окисляются сильнее, чем германиевые можно объяснить тем, что энергия образования оксида тантала составляет -2047 кДж/моль, кремния в два раза меньше -904 кДж/моль, для оксида германия она равна -515 кДж/моль, т.е. реакция окисленыя германия происходит медленнее и позволяет в нашей атмосфере получить частицы с неокисленым ядром. Ожидалось, что при эрозии металлической меди будут формироваться медные частицы, пассивированные тонким слоем оксида меди, так как энтальпия образования оксида двухвалентной меди составляет – 162 кДж/моль, одновалентной – 173 кДж/моль. Однако в экспериментах был получены только оксиды меди. Данный факт можно объяснить сложным процессом окисления меди, который включает в себя несколько термодинамически разрешенных реакций и зависит от дисперсности порошка, температуры среды, скорости нагрева/охлаждения и времени взаимодействия с кислородом [7]. Так, например, в работе [7] наблюдалось полное окисление частиц меди с размером менее 150 нм, изначально пассивированных оксидом, и хранящихся в герметичной упаковке.

Выводы

Представлен метод получения субмикронных агрегатов наночастиц с характерными размерами в диапазоне 2-20 нм из оксидов тантала и меди, частично окисленного кремния и германия, а также частиц со структурой ядро-оболочка. Такие частицы могут быть использованы для создания современных устройств наноэлектроники, потоки синтезированных частиц могут найти применение при изготовлении трехмерных микроструктур при осаждении сфокусированных пучков аэрозольных наночастиц на подложку.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00190).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. M. L. Ostraat et al., Synthesis and characterization of aerosol silicon nanocrystal nonvolatile floating-gate memory devices // Applied Physics Letters. 2001. V.79, N. 3. P. 433–435.
- 2. Krishnan R.R. et al., Microstructural, optical and spectroscopic studies of laser ablated nanostructured tantalum oxide thin films // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 7126- 7135.
- 3. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1163–1175.
- 4. V. V. Ivanov et al., High-efficiency synthesis of nanoparticles in a repetitive multigap spark discharge generator // Tech. Phys. Lett. 2016. V.42, P. 876–878.
- 5. Efimov A.A.et al. Application of the spark discharge generator for solvent-free aerosol jet printing // Procedia Eng. 2016. T. 168. P. 1036–1039.
- 6. Efimov A.A.et al. Controlled focusing of silver nanoparticles beam to form the microstructures on substrates // Results Phys. 2017. T. 7. P. 440–443.
- 7. А.В. Коршунов, А.П. Ильин. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 313. № 3.

FOURIER IR-SPECTRA STUDY OF THE EFFECT OF γ -RADIATION ON SINGLE CRYSTALS OF GAS

Madatov R.S., Huseynov N.I., Asadov F.G. Institute of Radiation Problems, ANAS Email: farqanasadov@mail.ru

Layered single crystals GaS are promising materials for detectors of various radiations, as well as for photovoltaic devices. The most important, interesting and main area of their application is manufacture of X-ray and gamma radiation detectors, working at room temperature, based on them [1,5].

Combination of high sensitivity in a wide range with high resistance of gallium sulfide to radiation can be used for creating photoelectric detectors, operating at increased radiation conditions, and high sensitivity to flow of electron and gamma rays will allow using them as a radiation detector at room temperature. Also, application of IR-spectroscopy enables to determine directly the position and shape of intrinsic absorption edge of GaS and its shift under the influence of different types of irradiation.

In this paper it is studied the influence of gamma irradiation and annealing on optic properties of gallium sulfide in IR spectrum range [1,2].

The studied p-GaS materials were grown by Bridgman technique. When growing GaS it was used excess of sulfur (0,5%) in order to reveal the possibility of filling vacancies with sulfur atoms. Resistivity of the samples obtained along and perpendicular axis "C" at room temperature was $3 \cdot 10^9$ and $2 \cdot 10^{10}$ ohm·cm, respectively. Band gap width determined by the length of wave decay of photocurrent, was 2,52eV which coincided with literary data [3,4]. Irradiation of the samples by γ -quanta was carried out on unit Co⁶⁰. While being irradiated the crystals were cooled in liquid nitrogen stream and their temperature did not exceed 290K. The samples were annealed at temperatures 400K – 493K for 60-90 minutes in a muffle furnace in quartz ampoules pre-annealed vacuumed to a residual pressure 10^{-2} - 10^{-3} Pa. The annealing temperature was controlled with an accuracy of ± 1 K. The samples were held at the given temperature for 60-90 minutes. Fourier-IR absorption spectra of original, annealed and γ -

irradiated GaS samples were recorded on Varian 640 FT-IR spectrometer at room temperature in the wavenumber of 4000-400 cm⁻¹.

The changes of Fourier IR-spectra of single crystals GaS, γ -irradiation-induced were studied in the work. For this purpose, it was obtained the spectra of absorption and passage of gallium sulfide samples irradiated with dose of 30-140 krad. As an example, Fig.1 shows the passage spectra of single crystals GaS irradiated with dose of 30 (fig.1a), 100 (fig.1b) and 140 krad (fig.1c). Main changes are observed in the area of lattice oscillations GaS, S-Ga-S.



Fig. 1a.



Fig. 1b.



Fig. 1c.

Comparative analysis shows that the changes in IR-spectra occur within the irradiation of the samples with dose of 140krad. As, in the area of phonon oscillations it is observed rechangeof intensity of passage bands with the maximums 669, 635, 602, 480 and 425 cm⁻¹. The observed effect seems to be associated with changes in structure of the samples irradiated with dose of 140 krad. Below this dose the single crystals GaS are radiation resistant.

REFERENCES

- R.S.Madatov, B.G.Tagiyev, A.I.Najafov, T.B. Tagiyev, I.A.Qabulov, Sh.P. Shakili. Optical and photoelectrical properties of lamellar gallium sulfide single crystals irradiated by γ-quanta.//Semiconductor Physics, Quantum Electronics Optoelectronics, 2006. V.9, N2. P.8-11.
- 2. B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, S.A. Abushov. Elektrical properties of GaS:Mn single crystals.
- 3. R.S.Madatov, T.B.Taghiyev, Y.M.Mustafayev, F.P.Abbasov, T.M.Abbasova. Photoelectric properties of monocrystals GaS and GaS:Er irradiated by gamma-quanta. Conference «Photonics» Novosibirsk, 2012.
- T.Pisarkiewicz. Photodecay method in investigation of materials and photovoltaic structures. Opto electronics Review. // 12(1). 33-40 (2014).
- N.I. Huseynov, F.G. Asadov, T.B. Tagiyev Study of detention centers in GaS layered semiconductor crystals. ANAS-70, 02-04november 2015, p.66-67

ВЛИЯНИЕ ⁷-ОБЛУЧЕНИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАМИ ҮВ МОНОКРИСТАЛЛОВ GAS

Мадатов Р.С., Тагиев Т.Б., Халыгзаде А.Ш. Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана AZ1137, Баку. ул. Б. Вахабзаде 9. tbtagiyev@mail.ru

В данной работе проведены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов GaS и GaS<Yb> 0,1ат% облученными ү- квантами.

Рост монокристаллов осуществляли методом направленной кристаллизации Бриджмена-Стокбергера. Легирование Yb осуществлялось в процессе выращивания. Сопротивление полученных образцов при комнатной температуре составляет R=10⁹ ом. Для создания омических контактов в качестве материала использовалось вплавлением индия на свежесколотую зеркальную поверхность образца. Облучение образцов ү-квантами с энергией 1,33МеВ осуществлялось на установке Go⁶⁰ при 300К. Измерение токи в образцах использовались на установке собранной на базе вольтметр-электрометр универсальный B7-30, микровольтнаноамперметр Ф-136 и монохроматор СФ-4 в интервале температур T= 110 -300K и в длине вольны λ =380- 800нм.

Сначала снимались кривые температурной зависимости электропроводимости в не облученных и облученных γ-квантами при различных дозах облучения (D_v=20 и 50крад) образцах GaS и GaS<Yb> 0,1ат%. В чистых кристалле GaS электропроводность в области температур T= 130÷230K почти не зависит от температуру, а в области более высоких (T>230K) растет с температурой. При этом найденные по наклону высокотемпературной ветви кривых σ(T) значения энергия активации составляет 1,83эв.

В легированных иттербием монокристалла GaS с ростом температуры сначала электропроводность слабо увеличивается, до температуры T= 230K, а к в области более высоких температур T.>230K резко растет. При T<200K наблюдается проводимость с энергией активации 0,049эв, а при T>230K составляет 1,85ев.

После облучения кристалла GaS<Yb> 0,1ат%. D_v=20 и 50крад значение энергия активации примесного проводимости меняется с увеличением дозы облучения 0,037эв и 0,016эв соответственно. T>200÷230 К электропроводность уменьшается. Анализ полученных экспериментальных результатов, показал, что при этих интервалах температур зависимость электропроводности от температуры не подчиняется соответствующим теоретическим представлениям об электрофизических свойствах кристаллических полупроводников. Причем в обнаруженный в экспериментах ход зависимости о(T) не связан изменением концентрации, а обусловлен изменением подвижности свободных носителей заряда с температурой. Она не вызвана также с наличием каких- то активных примесных уровней в запрещенной зоне GaS<Yb> 0,1ат%.

Снимались спектральные распределения фотопроводимости при комнатной температуре кристаллов GaS и GaS<Yb>.0,1at % до и после облучения γ -квантами. В исследованных кристаллах замечены одна максимума в области собственной фотопроводимости. Отметим, что исходные кристаллы GaS и GaS<Yb> 0,1at% имели максимуму фотопроводимости вблизи фундаментального края поглощения при λ =490нм и λ =500нм соответственно. В легированных кристаллов иттербием значение фотопроводимость меньше фотопроводимости чистых кристалла. После облучения кристалла GaS<Yb> at.0,1% γ -квантами D_y=20крад фотопроводимость уменьшается и значение максимума длины вольны не меняется но в примесной областе λ =740нм фотопроводимость уменьшается приблизительно 5 раз после облучения дозой D_y=50крад. Известно, что за фотопроводимость в примесной области в образцах ответственны вакансия галлия. Гамма облучения GaS<Yb> 0,1 at% ведет к уменьшению фоточувстви-тельности в спектральной области с λ =740нм. Это свидетельствует об уменьшении концентрации ваканции галлия, по видимому, за счет взаимодействия их с атомами Yb. Следует отметить, что облучение нелегированных монокристаллов GaS ведет к увеличению примесной фотопроводимости за счет увеличение концентрации вакансия галлия.

Снимались кривые спектрального распределения фотопроводимости в облученных γ-квантами при T=110K с различной дозой (D_v =20 крад, D_v =50 крад) кристаллах нелегированных и легированных иттербием сульфида галлия. В легированных иттербием в рассмотренных нами диапазонах длины волны (λ =380÷800нм) фоточувствительность больше, чем в нелегированных кристалла почти порядок. При λ >750nm фоточувствительность меньше чистых кристалла. При этом в образцах легированных иттербием, облученных γ-квантами с дозой D_v=20 крад фоточувствительность уменьшается и λ >700nm значение фоточувствительности GaS<Yb>0,1 ат.% меньше значение фоточувствительности не легированных кристалла.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

Мадатов Р. С. ^{1,2}, *Тагиев Т. Б. ¹*, Джахангиров М. М. ¹, Ахмедов Ф. И. ¹, Фараджова У. Ф. ²

muradcahangirov@mail.ru 1 - Институт Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан.

2 - Национальная Авиационная Академия Азербайджана, Az-1045, Баку, Азербайджан.

В последние годы применение нанотехнологии в микроэлектронике, фотоэлектронике и информационных технологиях требует синтеза и исследования наноструктурированных материалов с новыми свойствами [1-2]. Существование квантовых размерных эффектов в полупроводниковых наноструктурах создает условия для создания на их основе новых структурных элементов с широким спектром функциональных возможностей [2]. Одним из способов изготовления таких структур является метод ионной имплантации, широко используемый при изготовлении (приготовлении) светодиодов и микросхем (чипов) на основе Si [1]. При имплантации ионов особое значение имеет процесс термического отжига, проводимый для устранения дефектов, образующихся в разных глубинах в зависимости от энергии ионов. Так, генерируемые во время процесса термического отжига простые устойчивые дефекты позволяют управлять фотоэлектрическими и оптическими свойствами кристалла [3-5]. Вследствие того, что в слоистых полупроводниках типа А³В⁶ концентрация структурных дефектов составляет ~ 10¹⁷ см⁻³, чтобы компенсировать их и целенаправленно управлять их свойствами, метод ионной имплантации является наиболее подходящим. Изучение природы и свойств дефектов, образующихся в слоистых соединениях типа А³В⁶ при имплантации может позволить расширить возможности применяемого способа и создать локальные наноструктуры в приповерхностных областях.

В представленной работе изучено влияние термического отжига на дефектный слой, образующийся в приповерхностной области слоистых монокристаллов GaS при имплантации ионов водорода.

Слоистый монокристалл GaS был выращен методом Бриджмена. Удельное сопротивление полученного монокристалла при комнатной температуре в направлении перпендикулярно и параллельно к направлению оси С составляло 2·10⁹ Ом·см и 1·10⁸ Ом·см, соответственно. Размеры исследованных монокристаллов было равно 0.65х0.5х0,028 см. Для облучения кристалла GaS протонами в направлении вдоль оси С использовался ускоритель типа ESU-2. Энергия протонов была рана 70 кэВ, плотность тока 0,15 мкА/см² и вся поверхность образца была облучена дозой 1·10¹⁵ протон / см². Для изучения фотоэлектрических свойств исследуемых кристаллов токовые контакты на прямые (имплантированные) и противоположные (неимплантированные) грани образца наносились серебряной пастой. В экспериментальных измерениях для получения спектра фотопроводимости монокристалла GaS использовался спектрофотометр MDR-23. Экспериментальные измерения проводились при комнатной температуре. Термических отжиг имплантированных кристаллов проводился при температуре 200-400 °C в течение 30-90 минут. После процесса термического отжига снова (повторно) измеряли фотоэлектрические и оптические свойства образцов.

На рис. 1 показаны спектральные характеристики облученных протонами (1·10¹⁵ cm⁻²) слоистых кристаллов GaS до облучения, после облучения и спектральные характеристики, полученные с облученной (верхней) поверхности образцов, термических отожженных при температуре 473 К в течение 30 и 90 минут.



Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости в прямом направлении (1 - исходное состояние, 2 - после имплантации протонов с энергией 70 keV и дозой 1·10¹⁵ sm², 3 – после термического отжига при температуре 473 К в течение 30 минут, 4 - после термического отжига при температуре 473 К в течение 90 минут

Из рис. 1 видно, что после облучения протонами (1·10¹⁵ sm⁻²) (кривая 2) спектральные характеристики фоточувствительности в собственной и примесной области спектра резко меняется относительно исходного образца (кривая 1). Так, наблюдается увеличение фоточувствительности, соответствующей максимуму спектра (λ_{max} = 505 nm) в 1.66 раза, а в области длин волн 670-750 нм в 5.3 раза. А это показывает, что радиационные дефекты, генерированные (созданные) в процессе облучения имеют вакансионный характер и согласуются с результатами, полученными в работах [6-7]. После термического отжига облученных образцов в течение t=30 мин фоточувствительность, соответствующая λ_{max} = 505 nm спектра уменьшается и одновременно сдвигается в длинноволновую область, а в области длин волн 670-750 нм возрастает. А при времени отжига t = 90 минут в образцах фоточувствительность не наблюдается. Уменьшение в коротковолновой области спектра является результатом уменьшения концентрации серы в приповерхностной при облучении протонами и этот результат наблюдался в работе [8-10] и на спектрах области резерфордовского обратного рассеяния (РОР). А широкий максимум, наблюдающийся в области спектра 600-800 нм показывает увеличение концентрации вакансий Ga. Таким образом, можно сказать, что увеличение фоточувствительности после воздействия протонов происходит в результате компенсации дефектами донорного типа, созданными при облучении исходных дефектов кристалла акцепторного типа.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EİF-KETPL-2-2015-1(25)-56/03/1

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Ф. Ф. Комаров, Л. А. Власукова, О. В. Мильчанин, А. Ф. Комаров, А. В. Мудрый, Б. С. Дунец. Ионный синтез нанокристаллов узкозонных полупроводников А³В⁵ в кремниевой матрице для систем оптоэлектроники, (2011), IMФ

- 2. Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация. "М.Наука, 1983Э с.360
- 3. Абасова А.З., Мадатов Р.С., Стафеев В.И. Радиационно-стимулированные процессы в халькогенидных структурах. Баку. «Элм», (2010), 352.
- 4. Г. Л. Беленький, В, Б. Стопачииспий. Электронные и колебательные спектры слоистых полупроводников группы А³В⁶, 1983, Успехи Физических Наук, Том 140, вып. 2
- 5. А.А.Гарибов, Р.С.Мадатов ,Ф.Ф.Комаров ,В.В.Пилько ,Ю.М.Мустафаев, Ф.И.Ахмедов, М.М.Джахангиров. Спектрометрия ионного рассеяния и комбинационное рассеяние света в монокристаллах GaS, подвергнутых облучению водородом с энергией 140 кэВ. ФТП, 49(5), (2015)
- 6. R. Madatov, F.Komarov, A. Komarov, F.Ahmadov, A. Garibova, Y. Mustafayev, T.Tagiyev, M. Jahangirov, A. Nacafov, Rutherford Backscattering Studies of H₂⁺ implanted GaS crystals, Radiasiya Tədqiqatları və Onların Praktiki Aspektləri VII Konfrans, 20-21 noyabır, (2013), Bakı, Azərbaycan.
- Мадатов Р.С., Аббасова А.З., Тагиев Т.Б., Шекили Ш.П. Влияние электронного облучения на фотоэлектрические свойства в слоистых полупроводниках А³В⁶,// Международная Конференция "Fizika-2005 ", Баку.: элм, 2005, с, 373-375
- 8. Мадатов Р.С., Шекили Ш.П., Мобили А.Р., Исследование вольт-амперных характеристик сульфида галлия, облученного гамма квантами// Международная Конференция "Fizika-2005", Баку.: элм, 2005, с, 80-83
- 9. Ф.Ф. Комаров. Ионная и фотонная обработка материалов, "Минск Бел. гос. Университет". (1998), 209
- 10. В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Неравно- весные процессы в полупроводниках (Киев, Наук. думка, 1981) с. 264.

МОРФОЛОГИЯ И ФЕРРОМАГНЕТИЗМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА MORPHOLOGY AND FERROMAGNETISM OF NANOSTRUCTURED TIN DIOXIDE OBTAINED BY THE HYDROTHERMAL METHOD IN THE PRESENCE OF COBALT IONS

Малыгин И.В.¹, Зима Т.М.^{1, 2}

Malygin I.V., Zima T.M.

1 - Российская Федерация, Новосибирский государственный технический университет;

2 - Российская Федерация, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии CO PAH; e-mail: zima@solid.nsc.ru

Наноструктурированный материал с различной морфологией и фазовым составом, соответствующим тетрагональному SnO₂ модификации рутила, синтезирован гидротермальным методом в присутствии ионов Co²⁺. Продукты синтеза исследованы с помощью методов РФА, СЭМ, ПЭМ, ЭПР, элементного и магнитного анализов. Показано, что контролируемое введение в реакционную смесь до 10 масс.% кобальта в виде ионов Co²⁺ приводит к существенному изменению морфологических параметров образующихся структур и к проявлению ими высоких ферромагнитных свойств при комнатной температуре. Влияние ионов Co²⁺на образование наноструктурированного SnO₂ и причины появления ферромагнетизма обсуждаются.

The nanostructured material with different morphology and phase composition indexed to tetragonal SnO₂ modification of rutile was synthesized by the hydrothermal method in the presence of Co²⁺ions. The synthesized products were studied using XRD, SEM, TEM, EPR, element and magnetic analysis. It was shown that the controlled

addition of up to 10 wt.% cobalt as Co²⁺ ions leads to a significant change in the morphological parameters of the synthesized structures and to high room-temperature ferromagnetism. The effect of Co²⁺ ions on the formation of nanostructured SnO₂, as well as the causes of room-temperature ferromagnetism, is discussed.

Синтезу и исследованию материалов на основе SnO₂ с кобальтсодержащими компонентами в последние годы уделяется большое внимание. Это связано, прежде всего, с возможностью их использования для создания новой, принципиально иной разновидности электронных приборов, основанной на спинзависимом и магнитном транспорте носителей заряда. Создание подобных электронных приборов предполагает подлинную революцию в информационных технологиях за счет существенного повышения скорости передачи информации.

Для получения SnO₂ с кобальтсодержащими компонентами в настоящее время используют различные подходы. Среди наиболее распространенных, ведущее место занимает метод соосаждения реагентов в водных растворах, поскольку именно этот способ позволяет смешивать отдельные компоненты системы на молекулярном уровне, достигая высокой степени их гомогенизации. Авторами ранее опубликованных работ показано, что после термообработки на воздухе в области 350 – 830 °C полученные методом соосаждения материалы способны проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре. При этом величина намагниченности насыщения прокаленных порошков составляет около 10⁻² – 10⁻¹ см³/г.

Целью настоящей работы было изучение возможности образования наноструктурированного SnO₂ с концентрацией кобальта до 10 масс.% при гидротермальной обработке реагентов и исследование морфологии, текстуры и фазового состава образующихся продуктов. Свойства синтезированного материала были исследованы различными физико-химическими методами, включая сканирующую (СЭМ) и просвечивающую (ПЭМ) электронную микроскопию, рентгенофазовую порошковую дифракцию (РФА), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), элементный и магнитный анализы.

Результаты проведенных нами исследований показали, что при гидротермальном синтезе в отсутствии кобальта и при введении его в реакционную смесь до ~3 масс.% в виде ионов Co²⁺, образуются трехмерные цветочно-подобные структуры диаметром около 2 мкм, состоящие из хорошо окристаллизованных и плотно собранных в произвольном направлении гексагональных листов толщиной до 100 нм. Повышение концентрации кобальта в реакционной смеси до ~8 масс.% приводит к образованию структурированного материала в виде неупорядоченно сросшихся между собой листов с заметно укороченными длинами их отдельных граней. При введении в реакционную смесь свыше 8 масс.% кобальта, текстура и морфология образующегося материала изменяется более существенно – продукты формируются в виде достаточно рыхлых агломератов, состоящих из хорошо окристаллизованных монодисперсных частиц размером около 10 нм.



Типичные СЭМ изображения продуктов гидротермального синтеза с различной концентрацией ионов кобальта: а – до 3 масс.%; б – до 6 масс.%; в – свыше 8 масс.%.

Установлено, что все синтезированные продукты, полученные в присутствии ионов кобальта, проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Однако при этом регистрируется нелинейная корреляция величины намагниченности насыщения ($\sigma_{\rm нас}$) с количеством введенного в реакционную смесь легирующего элемента. Наиболее высокими ферромагнитными свойствами обладает непрокаленный нанострукурированный SnO₂, полученный в присутствии около 6 масс.% кобальта ($\sigma_{\rm нас} \sim 3.5$ см³/г, что значительно выше, чем в материалах, полученных методом соосаждения). Согласно данным ЭПР спектроскопии, все синтезированные продукты характеризуются высокой остаточной намагниченностью. Это приводит к уширению их ЭПР-спектров, имеющих нетривиальную форму.

По данным РФА, на дифрактограммах непрокаленных продуктов, полученных без кобальта и при введении его в реакционную смесь до 10 масс.%, присутствуют только рефлексы, соответствующие тетрагональному SnO₂ (JCPDS, №41-1445) модификации рутила. Дополнительных рефлексов, соответствующих металлическому кобальту, либо кобальтсодержащим соединениям, на дифрактограммах непрокаленных образцов не наблюдается. Детальный анализ положения наиболее интенсивных рефлексов тетрагонального SnO₂ (110) и (101) показывает, что с увеличением концентрации кобальта в реакционной смеси смещения рефлексов в сторону увеличения углов (2 Θ) не происходит. После прокаливания образцов на воздухе при T<700 °C, кроме ранее наблюдаемых рефлексов фазы SnO₂ (JCPDS, №41-1445), на дифрактограммах появляются очень слабые дополнительные рефлексы, которые могут свидетельствовать об образовании станната кобальта – Co₂SnO₄. С повышением температуры прокаливания, интенсивность рефлексов фазы Co₂SnO₄ немного увеличивается. Высокотемпературное вакуумное прокаливание приводит к снижению ферромагнитных свойств синтезированного материала, однако морфология структур при этом сохраняется.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК PB1-XMNxSE

Мамедов М.А., Мамишова Р.М., Меджидова В.Г. Институт Радиоционных Проблем НАН Азербайджана

rexsane@yandex.ru

Вследствие того, что полупроводники группы А^{IV}В^{VI} могут применяться при изготовлении приборов, которые могут работать инфракрасной области спектра, а также использоваться для разработки полупроводниковых термоэлектрических преобразователей, исследование этих материалов представляют большой научный и практический интерес. Наличие элементов тяжелых металлов в кристаллической решетке этих полупроводников обеспечивает высокую радиационную и термическую стабильность приборов, изготовленных на их основе [1,2]. Указанные полупроводники и соединения, получаемые на их основе, широко используются в инфракрасной (ИК) технике в области спектра 3-5 мкм. Так, за прошедшие годы разработана технология получения эпитаксиальных пленок этих материалов с высокой степенью кристаллического совершенства на различных подложках [3,4]. Одними из материалов, относящихся к группе А^{IV}В^{VI}, являются эпитаксиальные пленки твердых растворов Pb_{1-x}Mn_xSe. Ионы марганца в составе этих твердых растворов выявляет в них наличие новых свойств, свойственных полумагнитным полупроводникам и создает широкие возможности для создания на их основе магнитоуправляемых диодов, работающих в ИКобласти длин волн 3÷5 мкм [5,6]. Поэтому исследование воздействия ионизирующего излучения на электрические свойства этих материалов имеет большое научное и прикладное значение.

В представленной работе исследованы электрические свойства эпитаксиальных слоев Pb_{1-x}Mn_xSe, а

также воздействие на их электрические свойства ионизирующих излучений. Исследования вольт- амперных характеристик (ВАХ), а также зависимости электрической проводимости от температуры и интенсивности электрического поля позволяет получить информацию об электрических свойствах полупроводниковых материалов, о параметрах локальных уровней, существующих в запрещенной зоне полупроводников.

Эпитаксиальные слои Pb_{1-x}Mn_xSe были получены на стеклянной подложке методом конденсации из молекулярных пучков на вакуумной установке марки УВН 71-П3 (откачанной до остаточного давления 10⁻⁴ Па). Для исследования свойств эпитаксиальной пленки соединения Pb_{1-x}Mn_xSe на стеклянной подложке в качестве контактного материала была использована серебряная паста. Толщина полученного эпитаксиального слоя составляла 3 мкм, расстояние между контактами была равна 0,6 мм. После нанесения серебряной пасты контакты высушивались при комнатной температуре в течение 24 часов. Было определено, что контакты омические.

С целью изучения влияния гамма-излучения на электрические свойства соединения Pb_{1-x}Mn_xSe, исходный образец после исследования его электрических и фотоэлектрических свойств подвергался облучению гамма-лучами от изотопного источника ⁶⁰Со при температуре 290 К. Энергия использованных гамма-лучей составляла 1,25 МэВ.

ВАХ образцов, полученные температуре 300 К после облучения гамма-лучами дозой 10 кГр незначительно отличаются от ВАХ исходных (необлученных) образцов при той же температуре. Интересно, что в этом случае значение силы тока до напряжения 1,2 В меньше ее значения в исходном (необлученном) состоянии, далее в облученном образце сила тока становится больше, чем сила тока в образце в исходном состоянии при одинаковых напряжениях, а с увеличением напряженности поля разница между силой тока для исходного и облученного образцов при одинаковых напряжениях растет.

А при температуре 125 К в образцах, облученных гамма-лучами дозой 10 кГр сила тока при одинаковых напряжениях примерно в 4 раза больше по сравнению с исходным состоянием. Из графиков, полученных после облучения дозой 20 кГр видно, что проводимость с увеличением дозы мало изменяется по сравнению со значением, полученным после облучения дозой 10 кГр.

Из зависимости силы тока от обратной температуры (lg/~ $\frac{10^3}{T}$) для образца, облученного гамма квантами вытекает, что в температурном диапазоне 125-300 К при всех напряжениях (5÷40 В) темновая электрическая проводимость после облучения растет по сравнению с образцом до облучения.

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что электропроводность облученных гаммаквантами эпитаксиальных пленок Pb_{1-x}Mn_xSe при температуре 300 К по сравнению с электропроводностью исходных образцов изменяется слабо, т.е. при этой температуре их можно рассматривать как устойчивые к их гамма-излучению материалы. Рост проводимости при низких температурах после облучения гамма- квантами связано с тем, дефекты, рожденные в результате воздействия гамма- квантов являются дефектами акцепторного типа, и они приводят к росту электрической проводимости.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Р.С. Мадатова, И.Р. Нуриева А. И. Наджафов, Ш.С.Исмаилова, Р.М. Мамишова Теплопроводность пленок Pb0.96Mn0.04Se, Прикладная физика. 2017, №2, 58-61.
- Абасова А.З., Мадатов Р.С., Стафеев В.И. Радиационно- стимулированные процессы в халькогенидных структурах. Баку, ЭЛМ, 2010, 349 с.
- I.R., Nuriyev İ.R., Gadzhieva N.N., Ramazanov M.A., Sadighov R.M. Mamishova R.M. A microscopic study of the effect of γ-radiation on Pb1-xMnx Se epitaxial films, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2013, Vol. 49, No. 1, pp. 45–50.
- Нуриев И.Р., Садыгов Р.М., Гаджиев М.Б. Структура и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных пленок Pb1-хMnxSe. Прикладная Физика. 2007, № 2, с. 132-135.
- 5. Сизов Ф.Ф. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе. Зарубежная

электронная техника, 1977, 24, 50.

 Засавицкий И.И. Ковальчик Л.Н., Мацоналшвили Б.Н. Сазонов А.В. Фотолюминесценция полумагнитных полупроводников типа AIVBVI. ФТП, 1988, 2(12), 2118-2123.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ МЕТО-SIO₂-TIO₂(TIF₄)-H₂O, ГДЕ МЕТ=MG, NI HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANOPARTICLES IN THE SYSTEM METO-SIO₂-TIO₂ (TIF₄) -H₂O, WHERE MET = MG, NI

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Кузьмина Е.Н. Maslennikova T.P., Gatina E.N., Kuz'mina E.N. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия e-mail: maslennikova.tp@iscras.ru

Объект исследования – слоистый гидросиликат со структурой хризотила известен человеку давно благодаря своим специфическим особенностям: сложностью строения, вариациями химического состава, нерастворимостью и химической пассивностью, способностью к переходу в нестабильные состояния и высокой температурой плавления. В работе представлены данные по синтезу наночастиц в гидротермальных условиях в системе MetO-SiO₂-TiO₂(TiF₄)-H₂O, (где Met=Mg,Ni). Изучены фазовый и химический состав, а также определены структура и размеры полученных образцов. Установлены оптимальные условия для синтеза частиц преимущественно трубчатой морфологии.

The object of research - layered hydrosilicate with chrysotile structure is known to man long ago due to its specific features: complexity of structure, variations in chemical composition, insolubility and chemical passivity, ability to transition to unstable states and high melting point. The paper presents data on the synthesis of nanoparticles under hydrothermal conditions in the system MetO-SiO₂-TiO₂ (TiF₄) -H₂O, (where Met = Mg, Ni). The phase and chemical composition were studied, and the structure and dimensions of the obtained samples were determined. Optimal conditions for the synthesis of particles of predominantly tubular morphology are established.

Нанотрубки могут применяться в качестве нанопроводов, нанореакторов, фильтров, катализаторов. В этом плане перспективным материалом для исследований и разработок на их основе композитов, обладающих ценными свойствами, являются гидросиликатные нанотрубки. Внедрение в их структуру титаносодержащих соединений или катиона титана в кристаллическую решетку хризотила приведет к появлению необычных свойств.

Целью настоящей работы являлось исследование фазообразования в системах MgO(NiO)-SiO₂-TiO₂(TiF₄)-H₂O(NaOH/NaF) в гидротермальных условиях, где в качестве источника титана были использованы соединения – TiO₂, TiF₄, MgTiO₃, (Mg,Ti)₂SiO₄, (Ni,Ti)₂SiO₄. Ранее нами были получены трубки, пластины и конусы наноразмерного масштаба при добавлении TiO₂ в систему оксидов магния и кремния в гидротермальных условиях, свойства которых отличаются, от свойств исходной хризотиловой матрицы [1].

Нами синтезированы наночастицы в системах MgO-SiO₂-TiO₂(TiF₄)-H₂O, MgTiO₃-SiO₂-TiO₂-H₂O и Mg₁₉Ti_{0.1}SiO₄-SiO₂-TiO₂-H₂O, NiO-SiO₂-TiO₂(TiF₄)-H₂O в гидротермальных условиях (T=300-450°C, P=50-70 МПа, τ =24 часа, гидротермальная среда 1-3 мас. % NaOH и NaF, различное соотношение исходных прекурсоров). После извлечения смесей из автоклава их промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 110 °C. Все полученные образцы были исследованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии и химического анализа.

По данным РФА установлено, что в системе оксидов MgO-SiO₂-TiO₂-H₂O образование трубчатой фазы происходит в каждом из синтезов. При температуре 300 °C в образцах наблюдается трубчатая фаза(хризотил),

а также фаза непрореагировавшего TiO₂. При увеличении температуры до 350 °C происходит образование магниевого титаната MgTiO₃. Повышение температуры синтеза до 400 °C приводит к появлению фазы дититаната магния MgTi₂O₅, количество которого возрастает с ростом температуры и времени обработки.

С помощью просвечивающей микроскопии установлено, что в образцах преобладают коротких трубок с внутренним пустым каналом. При увеличении температуры синтеза до 400 °С и концентрации среды NaOH до 2 масс. % особых изменений в фазовом составе образцов не происходит, однако длина и особенно диметр нанотрубок увеличиваются.

Для системы MgTiO₃-SiO₂-TiO₂-H₂O трубчатая морфология частиц выявлена во всех случаях синтеза и представляет собой соединение (Mg,Ti)₃Si₂O₅(OH)₄. Кроме остатков фазы MgTiO₃ практически во всех образцах присутствует небольшое количество слоистого соединения пластинчатой морфологии – монтмориллонита (Na,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O. Варьируя температуру синтеза удалось снизить количество пластинчатой формы наночастиц.

Для системы Mg_{1.9}Ti_{0.1}SiO₄-SiO₂-TiO₂-H₂O установлено как образование Mg-гидросиликатов трубчатой морфологии, так и присутствие небольшого количество фаз MgTiO₃, MgTi₂O₅, Mg₂SiO₄. При увеличении концентрации щелочного компонента в растворе происходит перекристаллизация форстерита в хризотил и уменьшается количество примесных титанатов магния.

Проведен ряд синтезов наночастиц в системе NiO-SiO₂-TiO₂-H₂O (NaOH/NaF) в гидротермальных условиях. Данные РФА показывают наличие помимо нанотрубчатой фазы, большого количества примесных фаз. Во всех образцах присутствует пластинчатый Ni-монтмориллонит Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O.

По данным просвечивающей микроскопии наличие нанотрубок наблюдалось в образцах из всех описанных выше систем. Однако, если анализировать микрофотографии образцов, например, системы MgO-SiO₂-TiF₄-H₂O, то на изображениях в значительном количестве присутствуют короткие трубки и листы завёрнутые в полутрубки – начальная стадия формирования трубчатой структуры, а также некоторое количество анатаза.

На ПЭМ образцов системы MgO-SiO₂-TiO₂-H₂O(NaF) присутствуют толстые трубки. Содержание титана в трубках несколько выше, чем во всех остальных образцах. Встречаются трубки конусообразной формы. Также установлено, что в продуктах реакции помимо нанотрубок наблюдается небольшое количество нанопластин, наночастиц сферической формы и наноконусы. Сферические частицы имеют размеры от 10 до 50 нм, наностержни TiO₂ – имеют диаметр до 20 нм, а длину от 50 до 100 нм. Размеры нанотрубок и наноконусов немного больше (особенно внешний диаметр), чем у ранее изученных Mg-хризотилов: длина – 600-800 нм, внешний диаметр – 50-70 нм.

Таким образом, в работе изучены процессы формирования гидросиликатных наночастиц составов (Ti-Mg,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄. Установлено, что наиболее оптимальными условиями получения преимущественно трубчатой морфологии наночастиц являются температуры синтез выше 350 °C, давление 50-70 МПа и повышенная концентрация щелочного компонента в гидротермальном растворе.

Увеличение концентрации NaOH в гидротермальном растворе до 2-3 мас. % позволяет получить практически монофазный продукт - нанотрубки со структурой хризотила, допированные титаном.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60201 мол_а_дк.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Hermann, J., O'Neill, H.S.C., Berry, AJ. Titanium solubility in olivine in the system TiO2 –MgO–SiO 2 no evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivine // Contrib Mineral Petrol. 2005. 148. P. 746–760.
- T.P. Maslennikova, E.N. Korytkova, E.N. Gatina, L.N. Pivovarova Effect of Temperature on the Synthesis of Nanoparticles with Different Morphology in the System MgO-SiO₂-TiO₂-H₂O under Hydrothermal Conditions // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42, N 6, P. 627-630.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ НАНОТРУБОК SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY POTASSIUM TITANATE NANOTUBE

Масленникова Т.П.¹, Синельщикова О.Ю.¹, Гатина Э.Н.¹, Беспрозванных Н.В.¹, Полякова У.В.², Власов Е.А.² Maslennikova T.P.¹, Sinel'shchikova O.Yu.¹, Gatina E.N.¹, Besprozvannykh N.V.¹ Polyakova U.V.², Vlasov E.A.² *1 - Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН 2 - Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, e-mail: sinelshikova@mail.ru, maslennikova.tp@iscras.ru*

В работе представленны результаты исследования каталитической активности калий-титанатных нанотрубок, допированных различными компонентами (Ni, Mg, Al, Fe, Cr) в реакциях окисления водорода и оксида углерода. Показано, что окисление водорода на синтезированных нанотрубках происходит в среднем интервале температур 150-480 °C, при этом, наилучшие характеристики (0,2 ммоль/(г×с) при 250 °C) имели нанотрубки, допированные алюминием. Окисление угарного газа на полученных материалах происходит при температурах выше 280 °C, при этом производительность лучшего образца, содержащего Al, составила 0,2 ммоль/(г×с) при 350 °C.

The results of the investigation of the catalytic activity of potassium-titanate nanotubes doped with various components (Ni, Mg, Al, Fe, Cr) in the reactions of hydrogen and carbon monoxide oxidation are presented in the article. It was shown that hydrogen oxidation on synthesized nanotubes occurs in the average temperature range of 150-480 °C, while the best characteristics (0.2 mmol/(g×s) at 250 °C) had nanotubes doped with aluminum. Oxidation of carbon monoxide on the obtained materials occurs at temperatures above 280 °C, while the productivity of the best sample containing Al, was 0.2 mmol/(g×s) at 350 °C.

Структура полититанатов щелочных металлов с общей формулой M₂Ti_nO_{2n+1} (3 ≤ n ≤ 8) (M = H, Na, K, Cs) образована зигзагообразными слоями титанкислородных октаэдров, что позволяет им в гидротермальных условиях сворачиваться в нанотрубки по принципу свитка. Данные нанотрубки характеризуются высокой удельной площадью поверхности по БЭТ, которая обычно находится в диапазоне 200-300 м²/г. При этом размеры пор от 2 до 10 нм, определенные диаметром формирующихся нанотрубок, позволяют отнести их к мезопористым материалам - широко применяемым в гетерогенных каталитических процессах. Однако большинство каталитических исследований наноматериалов на основе TiO₂ и щелочных титанатов сосредоточено только на использовании их поверхности в качестве носителя высокодисперсных катализаторов, а не на изучении их собственной каталитической активности в различных процессах. Этому способствует возможность получить высокую дисперсность катализатора за счет большой удельной поверхности и эффективность транспортировки реагентов и продуктов по открытой мезопористой структуре [1].

Целью представленной работы являлось исследование каталитической активности калий-титанатных нанотрубок, допированных различными компонентами на стадии синтеза в реакциях окисления водорода и оксида углерода.

Получение исходных смесей для последующей гидротермальной обработки производилось с помощью совместного осаждения гидроксидов раствором NH₄OH из смесей водных растворов титанилхлорида (TiOCl₂), и солей вводимых элементов – Fe(NO₃)₃×9H₂O, Cr(NO₃)₃×9H₂O, Al(NO₃)₃×9H₂O, NiCl₂×6H₂O, MgSO₄×7H₂O. Для

получения TiOCl₂, TiCl₄ растворялся в охлажденной дистиллированной воде, при этом соотношение хлорида титана и воды составляло 1:5 по объему. Растворы смешивались таким образом, чтобы содержание допирующего компонента в исходной смеси составляло в пересчете на соответствующие оксиды 5 моль%. Осаждение производилось при pH~9.5, после чего осадки тщательно промывали дистиллированной водой от растворимых примесей. Перед гидротермальной обработкой полученные составы высушивали при 100 °С и механически измельчали. Гидротермальная обработка образцов производилась в 10М растворе КОН при температуре 170 °С в течении 24 ч., при этом использовались автоклавы с тефлоновыми вкладышами. Соотношение исходного воздушно-сухого порошка и щелочного раствора составляло 1 г на 10 мл раствора, объем полученной суспензии выбирался таким образом, чтобы степень заполнения автоклавов была равна 80 % внутреннего объема. После гидротермальной обработки синтезированные нанотрубки промывались дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции, и просушивались при температуре 100 °С.

Фазовый состав образцов на различных стадиях синтеза определяли по порошковым рентгенограммам (дифрактометр ДРОН-3, СuKα-излучение). Форму и размеры наночастиц фиксировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе JEOL-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ (длина волны 0.025 Å) (ФТИ РАН). Для определения удельной поверхности использовался метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, газовый анализатор Quantochrome, Nova-1200e). Каталитическую активность образцов в реакциях окисления CO (C₀=2 об. %) и H₂ (C₀= 3об. % воздуха) исследовали на проточных установках; объем гранул, сформированных прессованием исследуемых нанотрубок, фракции 0,8 - 1мм составлял 1 - 1,5 см³; расход газовоздушной смеси V=3,3 см³/с. Анализ смеси производили на хроматографе Цвет-500.



Рис. 1 Производительность окисления водорода (а) и оксида углерода (б) на нанотрубках, полученных гидротермальной обработкой осадков состава: 0.95 TiO₂ : 0.05 MeO(Me₂O₃), где Me = Al (1); Ni (2); Mg (3); Cr (4); Fe (5)

Производительность окисления CO (H2) в расчете на грамм катализатора (моль CO (H2)/с·г) вычисляли по уравнению:

где х – степень превращения (мас.дол);

22.4 – мольный объем, дм3/моль;

т – масса катализатора, г.

По результатам рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии в гидротермальных условиях, из осажденных гидроксидов кристаллизуются нанотрубки. Результаты их микрозондового анализа (EDX), подтвердили наличие в составе допирующих элементов, что указывает на изоморфное вхождение используемых компонентов в титан-кислородные слои. Допированные никелем нанотрубки по результатам ПЭМ имеют средний внешний диаметр 10 – 11 нм. и удельную поверхность 301 м2/г, а содержащие магний и алюминий – 8 нм (294 м2/г) и 5 – 6 нм (220 м2/г) соответственно. Введение в состав хрома и железа приводит к значительному увеличению размеров формирующихся наночастиц: длины до 500 нм, а диаметра до 50 нм для Cr (266 м2/г), и до 20-25 нм (286 м2/г) для Fe.

В результате изучения каталитической активности, показано (рис. 1), что окисление водорода на полученных нанотрубках происходит в среднем интервале температур: 150-480 °C, а угарного газа при температуре, от 250 до 500 °C. Наилучшие каталитические свойства в обоих реакциях показал образец, содержащий алюминий. Окисление водорода на 95% происходило на данном составе при температуре 350 °C, и соответствовало производительности ~0,45 ммоль/(г×с), чуть более низкие значения имели нанотрубки, содержащие никель.

Полученные характеристики, несмотря на близкий химический состав были ниже показанных титанатами со структурой типа голландита [2], что еще раз подтверждает вывод о структурной зависимости каталитических свойств сложных титанатов калия [3, 4]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60201 мол а дк)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Bavykin, D. V. Elongated titanate nanostructures and their applications / D. V. Bavykin, F. C. Walsh // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – Issue 8 – P. 977–997.
- Беспрозванных, Н.В. Влияние методов синтеза материалов на основе голландитовых фаз на их каталитическую активность / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»; Международная молодежная научная школа «Золь-гель синтез функциональных наноматериалов», г. Суздаль. Тезисы докладов. – 2014. – С. 141-142.
- Watanabe, M. Catalytic property of the hollandite-type 1-D ion-conductors: Selective reduction of NOx / M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura // Solid States Ionics. – 1995. – V. 79. – P. 376–381.
- Синельщикова, О.Ю. Золь-гель синтез сложных оксидов группы голландита-рамсделлита / О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, Н.В. Беспрозванных, С.К. Кучаева, Б.Н. Журавлев, Е.А. Власов // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т.38. – №6. – С. 894-898.

ПОЛУЧЕНИЕ TIO₂ / F:SNO₂ ПЛЕНОК ИЗ АЛКОКСИДА ТИТАНА, С ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

SYNTHESIS OF TIO₂/F:SNO₂THIN FILM FROM TITANIUM ALKOXIDE WITH PHOTOCHEMICAL ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT

Маслов Д.А.¹, Цодиков М.В.¹, Бухтенко О.В.¹, Гринберг В.А.², Емец В.В.², Гришин М.В.³ Maslov D.A., Tsodikov M.V., Bukhtenko O.V., Grinberg V.A., Emets V.V., Grishin M.V. *1- РОССИЯ, ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РАН, MASLOV@IPS.AC.RU*

2 - РОССИЯ, ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ А.Н.ФРУМКИНА РАН

3 - РОССИЯ, ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РАН.

Разработан метод формирования пленки наноразмерного диоксида титана (TiO₂) из раствора нбутоксида титана на подложке с покрытием из фтор-стабилизированного оксида олова (F:SnO₂). Показано, что для пленки TiO₂ приготовленной из раствора без гидролиза алкоксида титана светопоглощение смещается в видимую область спектра, по сравнению с пленкой, полученной традиционным способом, с добавлением воды. Испытание пленки диоксида титана при освещении монохроматическим светом с длиной волны 464 нм, показало, что она является фотоэлектроактивной в реакции окисления метанола.

The method of obtaining nanoscale TiO_2 thin film on F-doped SnO₂ substrate from solution of n-butoxide titanium has been developed. We found that TiO_2 film prepared from solution of non-hydrolysis alkoxide showed the light absorption shifted to the visible region in comparison with the sample prepared via traditional method with water addition. The model test of this sample at 464 nm proved that it had photoelectrochemical activity in oxidation of methanol solution.

В рамках настоящей работы был разработан метод создания плотных пленок из нанокристаллитов TiO₂ (до 100 нм), формирующихся непосредственно на поверхности F:SnO₂.

Метод заключается в термическом разложении (500 °C) нанесенного на подложку со слоем F:SnO₂ раствора алкоксида титана. Причем, процедуры нанесения раствора и его прокалка повторяются многократно. Было приготовлено два типа образцов. Первый, из стабилизированного ацетилацетоном н – бутоксида титана (Ti(OBuⁿ)_{4-x}(acac)_x) с добавлением смеси этанол – вода и кипячением 1 час для формирования золя. Второй (T2) был приготовлен из раствора как для T1, но без добавления воды и этанола. После формирования на поверхности плотного геля оба образца были термически обработаны при 500 °C.

Пленки полученных образцов обладают хорошей адгезией и равномерностью покрытия. По данным C3M образцы состоят из граничащих друг с другом агрегированных пластинчатых структур с размером d ~50 нм. В образце T2 встречаются и более крупные частицы до 100 нм. Согласно данным PФA (рис.1A) TiO₂ в образцах формируется в тетрагональной структуре анатаза. Параметр решетки по с – оси меняется от 9,47 Å до 9,64 Å, для образцов T1 и T2, соответственно. Для образца T2 также наблюдается характерное уширение рефлексов, что может быть связано с микро-искажениями решетки.



Рис.1. А – РФА дифрактої раммы образцов Т1 и Т2. Символом обозначены сигналы фазы носителя -F:SnO₂. Б – Спектры поглощения света пленок образцов Т1 и Т2

По данным UV- vis. спектроскопии (рис. 15), образец T1 активно поглощает свет лишь в УФ диапазоне, с резким уменьшением при 390 нм. Спектр поглощения для образца T2 смещен вправо, в видимую область спектра. Это может быть связано с дефектностью структуры образца T2 вследствие деформации при росте TiO₂, а также связано с легированием углеродом образца T2 из-за большего числа оставшиеся органической части при прокалке, по сравнению с подвергнутым гидролизу раствором для образца T1.

С целью исследования фотоэлектрокаталитических свойств, образец Т2 был использован в качестве фотоанода в электрохимической ячейке. Как видно из рисунка 2, при освещении фотоанода монохроматическим светом с длиной волны 464 нм добавление метанола смещает бестоковый потенциал в отрицательную зону и приводит к росту тока, по сравнению с фоновым раствором, при поляризации фотоанода, что указывает на процесс фотоэлектроокисление. Парциальная кривая приведена на рисунке 2Б. Как следует из приведенных данных, парциальный фототок окисления метанола составляет порядка 40 мкА·см⁻² при мощности освещения 10 мВт·см⁻².



Рис.2. (А) – Вольтамперограмма фотоанода на основе образца Т2 при освещении ксеноновой лампой (150 W, мощность освещения на фотоаноде – 10 мВт·см²) с фильтром 464 нм в водном растворе 0,1М КОН (1) и 0,1М КОН + 200 мкл (4,9 ммоль) СН₃ОН (2). (Б) – парциальный ток фотоокисления метанола. Скорость развертки потенциала 0,01 В·с¹.

Таким образом, покрытие, полученное на основе TiO₂, на поверхности F:SnO₂, без добавления воды, обладает повышенной дефектностью структуры и проявляет фотоэлектрокаталитическую активность не только в УФ области, но и под воздействием света с длиной волны более 400 нм.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

CARBON NANOPOROUS ADSORPTION MATERIALS OF HIGH DENSITY FOR STORAGE AND TRANSPORTATION OF NATURAL GAS

Меньщиков И.Е., Фомкин А. А., Школин А.А.

Men'shchikov I. E., Fomkin A. A., Shkolin A.A.

Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), E-mail: i.menshchikov@gmail.com

Разработана технология получения адсорбционных материалов повышенной плотности на основе углеродных нанопористых адсорбентов, обладающих высокой адсорбционной активностью к природному газу метану. Проведен анализ влияния исходного состояния адсорбента, гранулометрического состава, режимов уплотнения, а также типа и концентрации связующего на итоговые параметры пористой структуры. Исследованы адсорбционные статические и кинетические характеристики адсорбционных материалов по метану в диапазоне температур от 233 до 333 К и давлениях до 30 МПа. Разработанная оптимизированная технология уплотнения позволяет повысить удельную емкость адсорбционной системы хранения природного газа метана более чем на 30%, по сравнению с системой на основе исходного адсорбента, в диапазоне давлений от 3 до 7 МПа.

A technology of production of adsorption materials of increased density on the basis of carbon nanoporous adsorbents with high adsorption activity to natural gas methane has been developed. The effect of initial state of adsorbent, its granulometric composition, compaction regimes, type and concentration of the binder on the final parameters of porous structure was analyzed. Adsorption static and kinetic characteristics of adsorption materials under methane adsorption at range of temperatures 233-333 K and pressures up to 30 MPa were studied. The developed optimized densifying technology makes it possible to increase specific volume capacity of adsorption storage system by more than 30%, in comparison with the system based on the initial adsorbent, in the pressure range from 3 to 7 MPa.

Вопрос широкого внедрения технологии адсорбированного природного газа (АПГ) в экономику активно обсуждается во всем мире [1]. По сравнению с известными технологиями компримированного и сжиженного природного газа (КПГ и СПГ соответственно), АПГ системы имеют ряд преимуществ, такие как: высокие значения удельной емкости по газу, энергоэффективность и пожаровзрывобезопасность [2]. Тем не менее, главным препятствием на пути активного применения АПГ является фактическое отсутствие главного компонента – эффективного адсорбционного материала.

Многочисленные исследования в этой области показали, что наиболее предпочтительными для использования в адсорбционных системах аккумулирования метана, главного компонента природного газа, являются нанопористые адсорбенты на углеродной основе различного происхождения (растительное сырье, ископаемые угли, полимеры). Данный класс пористых материалов обладает высокой активностью к метану, термически и динамически стабилен, обладает высокой теплопроводностью и кинетическими характеристиками [3]. Важным преимуществом активных углей перед другими пористыми структурами является высокая механическая устойчивость и гидрофобность. Однако на сегодняшний день производимые промышленностью адсорбенты этого класса предназначены для решения других задач, в основном очистки, осушки и разделения сред, но не для аккумулирования энергетически важных газов.

Важнейшим критерием эффективности адсорбционной системы аккумулирования природного газа является параметр удельной объемной емкости, V_A – полного объема газа в единице объема системы хранения в пересчете на нормальные условия – м³(НТД)/м³. Очевидно, что чем плотнее упакован в системе адсорбционный материал, тем выше будет значение V_A, так как плотность адсорбированной фазы газа зачастую превышает плотность газовой фазы в десятки раз. Таким образом, одной из главных задач, подлежащих решению в рамках создания высокоэффективных адсорбционных систем аккумулирования природного газа является задача повышения насыпной плотности адсорбционных материалов [4].

Были проведены работы по технологическому уплотнению (формованию) нанопористых углеродных адсорбентов на основе торфа и сырья растительного происхождения, а также композиционных материалов на основе углеродных адсорбентов и MOF-структур при варьировании следующих исходных параметров: режим формования (горячее или холодное), фракционный состав, тип и концентрация связующего, давление уплотнения. Полученные образцы были подвергнуты исследованиям статических и кинетических адсорбционных характеристик по метану, были измерены их прочностные характеристики, а также параметры пористой структуры.





Рис. 1. Формованные адсорбционные блоки увеличенной плотности PC-1 на основе адсорбента C-1 (*а*) и зависимость удельного объема адсорбционного аккумулирования метана от давления при температуре 273 К. PC-1- адсорбент увеличенной плотности; C-1- исходный адсорбент; 3 – КПГ (*б*) [3].

б

После анализа полученных экспериментальных данных и оптимизации технологических режимов, удалось произвести образец адсорбционного материала, рис. 1*а*, обладающего плотностью 750 кг/м³, что вдвое выше исходного адсорбента. Удельная объемная емкость образца по метану составила 200 м³(НТД)/м³ при давлении 7 МПа и температуре 273 К, что выше емкости КПГ в три раза при тех же условиях, рис. 1*6*. Более того, разработанная технология позволила снизить уровень пыления материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Burchell T, Rogers M. Low Pressure Storage of Natural Gas for Vehicular Applications. SAE Technical Paper Series 2000: 2000-01-2205. DOI: 10.4271/2000-01-2205.
- Alcaniz-Monge J, Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons. Journal of Microporous and Mesoporous Materials 2009; 124(1-3):110-116. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.04.041.
- Men'shchikov IE, Fomkin AA, Tsivadze AYu, Shkolin AV, Strizhenov EM, Khozina EV. Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin. Adsorption 2017; 23(2): 327–339. DOI: 10.1007/s10450-016-9854-1.
- Balathanigaimani MS, Shim W-G, Lee J-W, Moon H. Adsorption of methane on novel corn grain-based carbon monoliths. Microporous and Mesoporous Materials 2009; 119(1-3): 47-52. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.09.034.

MAГHИTHЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Mn-AL-C, ЛЕГИРОВАННЫХ ТІ И FE MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF HARD MAGNETIC ALLOYS OF Mn-AL-C ALLOYED BY TI AND FE

Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Анкудинов А.Б.

Milyaev I.M., Alymov M.I., Yusupov V.S., Zelenskiy V.A., Milyaev A.I.,

Ankudinov A.B.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Ленинский пр-т 49, Россия, imilyaev@mail.ru

Магнитотвёрдые сплавы на основе интерметаллического соединения Mn1,11Al0,89 представляют практический интерес в силу высоких значений коэрцитивной силы и низкой стоимости исходных шихтовых компонентов. В этой связи проведено исследование литых магнитотвёрдых сплавов системы Mn-Al-C, легированных титаном и железом в количестве до 5 масс. %. Сплавы 72Mn-27Al-1C + (1-5)Ti(Fe) вплавляли в индукционной печи в атмосфере технически чистого аргона с разливкой в корковые формы. Показано, что оптимальным содержанием дополнительного легирующего компонента (Ti, Fe) является 2 масс. %. На четверных сплавах Mn-Al-C-Ti(Fe) получены значения максимального энергетического произведения (BH)макс 12 кДж/м3 (1,5 МГс-Э).

Hard magnetic alloys on the basis of intermetallic compound of Mn1,11Al0,89 represent practical interest owing to high values of coercive force and low cost of initial mix materials. In this regard research of the cast hard magnetic alloys of Mn-Al-C system alloyed by the titan and iron in quantity up to 5 masses % is conducted. Alloys 72Mn-27Al-1C + (1-5) Ti(Fe) are malted in the induction furnace in the atmosphere of technically pure argon with pouring in cortical forms. It is shown that the optimum maintenance of the additional alloying component (Ti, Fe) is 2 masses. %. On fourfold alloys of Mn-Al-C-Ti (Fe) values of the maximum power product (BH)max 12 kJ/m3 are received (1,5 M Γ c×3).

Магнитотвёрдые сплавы системы Mn-Al интенсивно исследовались в 60-70 годах прошедшего столетия в связи с такими несомненными достоинствами как низкая стоимость исходных шихтовых материалов и достаточно высокий уровень магнитных гистерезисных и механических свойств (в первую очередь из-за высоких значений коэрцитивной силы Hc более 120 кA/м) [1]. Однако появление новых магнитотвёрдых материалов на основе редкоземельных (P3M) соединений SmCo5, Sm2Co17 и особенно Nd2Fe14B, магнитотвёрдых сплавов на основе системы Fe-Cr-Co надолго отодвинуло эти сплавы от внимания исследователей. В начале нынешнего века интерес к MnAl сплавам вновь стал возвращаться, правда, на уровне экспертов [2-4].

Двойные MnAl сплавы обладают довольно низкими магнитными гистерезисными свойствами: остаточная индукция Br ~ 0,26 Tл, коэрцитивная сила HcB ~ 75 кА/м и максимальное энергетическое произведение (BH)макс ~ 4 кДж/м3. Отливки двойных сплавов хорошо поддаются токарной обработке, но содержат трещины и поэтому получение качественных образцов для исследований затруднительно [5]. Углерод является наиболее эффективным легирующим элементом, который позволяет повысить (BH)макс двойных сплавов 10-11 кДж/м3 [6]. В магнитотвёрдых сплавах Mn-Al-C после отливки и охлаждения со скоростью ниже критической как правило трещины не образуются, сам сплав твёрже двойных сплавов, также поддаётся токарной обработке. Фазовые превращения, связанные с формированием высококоэрцитивного состояния, протекают в замедленном темпе, что позволяет лучше контролировать процесс их термообработки. Дальнейшее повышение магнитных гистерезисных свойств сплавов системы Mn-Al связывают как с разработкой новых технологий их обработки (например, горячей пластической деформации), так и с дополнительным легированием тройных MnAlC сплавов различными элементами. Целями настоящей работы, которая является одной из немногих экспериментальных работ последнего времени по данной тематике, являлись, во-первых, желание повторить результаты японских исследователей по тройным сплавам Mn-Al-C и, во-вторых, исследовать влияние дополнительного легирования тройных сплавов титаном и железом на их магнитные гистерезисные свойства. Выбор элементов для дополнительного легирования тройных MnAlC был обусловлен тем обстоятельством, что, по литературным данным, присутствие титана в количестве 1-2% в двойных сплавах несколько повышает их пластические свойства и намагниченность насыщения, а железо, возможно сможет повысить намагниченность насыщения тройного сплава и тем самым повысить остаточную индукцию.

Исследовали тройные сплавы (масс. %): 70Mn-29Al-1C, 71Mn-28Al-1C, 72Mn-27Al-1C и четверные сплавы: 72Mn-27Al-1C + (1-5)Ti, 72Mn-27Al-1C + (1-5)Fe. Сплавы выплавляли в индукционной пятикилограммовой печи в атмосфере технически чистого аргона в алундовом тигле с разливкой в кварцевые трубки диаметром 13-15 мм, заформованные в песчаные формы, или в корковые формы. Для предотвращения трещинообразования в отливках формы подогревали до 8000С. Расплавленный металл легко перегревается, обладает достаточно высокой текучестью и хорошо заливается в формы. При затвердевании расплава образуется большая усадочная раковина. При выплавке сплавов использовали шихтовые материалы промышленной чистоты: марганец MpO, алюминий ABO, углерод в виде порошка электродного графита, железо Ст.10, титан ТГ100. Следует отметить, что углерод способствует столбчатой кристаллизации расплава и приводит к сильному росту зерна в отливке. При легировании тройного сплава Mn-Al-C титаном и железом на каждые 100 вес. частей сплава добавляли от 1 до 5 вес. частей титана и железа. После извлечения из форм отлитые стержни разрезали абразивным диском на образцы длиной 15-20 мм и шлифовали на бесцентровом шлифовальном станке. Измерение магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукции Br, коэрцитивной силы HcB и HcM, максимального энергетического произведения (ВН)макс) проводили на гистерезисграфе Permagraph L. Термическую обработку проводили в лабораторных муфельных печах по режиму: гомогенизация при 11000С в течение двух часов, закалка в подогретом до 50-600С машинном масле и отпуск при 6000С в течение часа.

В таблице 1 приведены результаты измерения магнитных гистерезисных свойств тройных магнитотвёрдых сплавов Mn-Al-C.

Таблица 1

Сплав	В _г Тл	Н _{св} кА/м	(BH) _{макс} кДж/м ³
70Mn-29Al-1C	0,32	95	7,6
71Mn-28Al-1C	0,30	103	8,1
72Mn-27Al-1C	0,33	112	10,0

Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдых сплавов Mn-Al-C

В Таблице 2 приведены значения магнитного энергетического произведения (ВН)макс магнитотвёрдого сплава (в масс. %) 72Mn-27Al-1C, легированного Ті и Fe.

Таблица2

% Ti	(BH) _{макс} кДж/м ³	% Fe	(BH) _{макс} кДж/м ³
0	9	0	8,8
1	10,5	1	11,0
2	12,0	2	12,0

(ВН)_{макс} сплава 72Mn-27Al-1С, легированного Ті и Fe

3	10,8	3	11,2
4	8	4	10,5
5	6	5	8,6

В сплавах 72Mn-27Al-1C-2Ti(Fe) коэрцитивная сила HcB колеблется от 110 до 120 кА/м, а остаточная индукция от 0,32 до 0,36 Тл.

Заключение. Полученные в данной работе экспериментальные данные по влиянию легирования тройных магнитотвёрдых сплавов Mn-Al-C титаном и железом на их магнитные гистерезисные свойства в пределах естественных экспериментальных колебаний проведения экспериментов подтверждают данные японских патентов по этим сплавам.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Алымов М.И., Миляев И.М., Нурисламов А.Х., Юсупов В.С. Магнитотвёрдые сплавы на основе системы Mn-Al //Цветные металлы. 2016, № 1. С. 91-95.
- 2. Coey J.M.D. New permanent magnets; manganese compounds //Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. 26, 084211. P. 1-6.
- 3. Бурханов Г.С., Миляев И.М., Юсупов В.С. Современное состояние и тенденции развития магнитотвёрдых материалов //Перспективные материалы. 2011, № 11. С. 208-215.
- 4. Coey J.M.D. Magnetism in future //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. Vol. 226-230. P. 2107-2112.
- 5. Kamino K., Kawaguchi T. and Nagakura H. Magnetic properties of Mn-Al system alloys //IEEE Transactions on Magnetics. Vol. 2, no 3. P. 506-509.
- 6. Yamamoto Hiroshi. Magnet alloys //Патент США № 3 661 567. May 9, 1972. Int. Cl. H01f 1/04, C22c 31/00. U.S. Cl. 75/134 M, 148/31.57.

СПЛАВ 27X15K2MCTФ HIGH-STENGTH HARD MAGNETIC ALLOY 27CR15CO2MOSITIV

Миляев И.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Анкудинов А.Б., Пруцков М.Е., Лайшева Н.В. Milyaev I.M., Yusupov V.S., Zelensky V.A., Milyaev A.I., Ankudinov A.B.,

Prutskov M.E., Laysheva N.V.

Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, imilyaev@mail.ru

С целью изыскания новых магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co со средним содержанием кобальта 15 масс. % проведено исследование магнитотвёрдого сплава Fe-27Cr-15Co-2Mo-0,8Si-1Ti-0,65V (27X15K2MCTФ). Сплав выплавляли в открытой двадцатикилограммовой индукционной печи с разливкой на заготовки в корковые формы. Получены регрессионные уравнения магнитных гистерезисных свойств: остаточной индукции Br, коэрцитивной силы HcB и максимального энергетического произведения (BH)макс в анизотропном и изотропном состояниях. Показано, что средние значения Br, HcB и (BH)макс в изотропном состоянии составляют 0,78 Tл, 40 кА/м и 11,35 кДж/м3 соответственно, тогда как в анизотропном состоянии Br > 1 Tл, HcB > 50 кА/м и (BH)макс > 24 кДж/м3. Предел текучести в закалённом состоянии – 590 МПа, предел текучести в высококоэрцитивном состоянии – 1180 МПа, предел прочности в закалённом состоянии – 1250 МПа, предел прочности в высококоэрцитивном состоянии – 1325 МПа.

For the purpose of research of new hard magnetic alloys of Fe-Cr-Co system with the average content of cobalt of 15 mass. % conducted research of a hard magnetic alloy of Fe-27Cr-15Co-2Mo-0,8Si-1Ti-0,65V. An alloy was melted in the open twenty-kilogram induction furnace with pouring on preparations in cortical forms. The regression equations of magnetic hysteresis properties are received: residual induction of Br, coercive force of HcB and the maximum power product (BH)max. in anisotropic and isotropic states. It is shown that average Br values, HcB and (BH)max. in an isotropic state make 0,78 T, 40 kA/m and 11,35 kJ/m3 respectively, whereas in an anisotropic condition of Br> 1 T, HcB > 50 kA/m and (BH)max. > 24 kJ/m3. A fluidity limit in the tempered state - 590 MPas, a fluidity limit in a high-coercive state - 1180 MPas, strength in the tempered state - 1250 MPas, strength in a high-coercive state - 1325 MPas.

Хорошее сочетание магнитных гистерезисных и механических свойств магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co (ГОСТ 24897-81) обуславливает их практически монопольное использование в производстве постоянных магнитов для магнитных систем, испытывающих большие статические и динамические нагрузки. Единственный промышленный магнитотвердый сплав ферритного класса с 15 масс. % кобальта обладает относительно низкой коэрцитивной силой (НсВ = 40 кА/м в анизотропном и 24 кА/м в изотропных состояниях), что часто оказывается недостаточным для постоянных магнитов с низкой рабочей точкой. С целью получения нового магнитотвердого материала ферритного

класса с более высокой коэрцитивной силой было предложено повысить содержание хрома в сплаве до 27 масс. %, а также дополнительно легировать его молибденом (до 2 масс. %), который, как и вольфрам, способствует повышению коэрцитивной силы магнитотвердых FeCrCo сплавов [1-4].

Сплав, химический состав которого приведен в таблице 1, выплавляли в открытой двадцатикилограммовой индукционной печи с разливкой на заготовки диаметром 20 мм и длиной 100 мм в корковые формы. В качестве шихтовых материалов использовали Fe, Co, Ti промышленной чистоты и низкоуглеродистые феррохром, ферромолибден и феррованадий. Химический анализ выплавленного сплава проводили в Федеральном научно-методическом центре лабораторных исследований и сертификации минерального сырья министерства природных ресурсов Российской Федерации. Литые заготовки после горячей ковки при 1100°C обтачивали до диаметра 10 мм и разрезали на образцы высотой 20 мм. Термообработку образцов проводили в стандартных лабораторных печах. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфе Permagraph L (Германия), механические испытания на сжатие проводили на универсальной испытательной машине фирмы Instron.

Таблица 1

Элемент	Содержание в шихте	Данные химического
	масс. %	анализа, масс. %
Fe	53	основа
Cr	27	27,3
Со	15	15,2
V	1	0,65
Si	1	0,78
Мо	2	2,40
Ti	1	1,10

Химический состав сплава 27Х15К2МСТФ

Оптимизацию режимов термической обработки проводили как методом однофакторного эксперимента, так и методом планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана 23 + звездные точки. Выбор центрального композиционного (последовательного) плана, применяемого для описания почти стационарной области, которая не может быть описана при помощи линейного приближения, был обусловлен тем обстоятельством, что предварительные оценочные эксперименты по изучению магнитных гистерезисных свойств исследуемого сплава, термообработанного в режимах, близких к нулевому, не показали их резких колебаний. В итоге был выбран ротатабельный рандомизированный план. Исходя из существующих представлений о механизме формирования высококоэрцитивного состояния в магнитотвердых Fe-Cr-Co сплавах, в качестве нулевых уровней были взяты следующие режимы: закалка от 1100-1150°С + ИТМО (изотермическая термомагнитная обработка) при 640°С в течение 40 мин (для анизотропного состояния) или отпуск при 625°С в течение 40 мин (для изотропного состояния) + охлаждение от температуры ИТМО со скоростью V1=15 °C/ч + охлаждение от600 до 500°С со скоростью V2=9 °C/ч (анизотропное состояние) или 8 °C/ч (изотропное состояния) или ±20 мин (изотропное состояние), скорость охлаждения ±10 мин (для анизотропного состояния) или отпуска (фактор B) с варьированием ±10 мин (для анизотропного состояния V1 (фактор C) с варьированием ±2 °C/ч и скорость V2 (фактор D) с варьированием ± 2 °C/ч (анизотропное состояние) и ±4 °C/ч (изотропное состояние). Статистический анализ полученных данных проводили с помощью программных пакетов Statgraphics Centuriion XVI.I и Statistica 7.0.

Из статистического анализа экспериментальных данных получены аналитические выражения в виде регрессионных уравнений для зависимостей остаточной индукции В_г, коэрцитивной силы H_{св} и максимального энергетического произведения (BH)_{макс} от выбранных факторов варьирования на основании диаграмм Парето, которые являются графическим отображением влияния рассматриваемых факторов А, В, С и D на параметры оптимизации B_r, H_{св}, (BH)_{макс}:

B _r = 1,07 - 0,014CC	(1)
H _{cB} = 46,07 - 9,5A - 4,2B - 3,3AB	(2)
(BH) _{макс} = 23,8 - 2,85A - 1,4B - 1,5AB.	(3)

Из анализа полученных данных следует, что для получения максимальных значений коэрцитивной илы H_{c8} следует скорректировать термообработку сплава в сторону уменьшения температуры ИТМО на 7,5°C относительно нулевого уровня температуры и на 5 мин - времени проведения ИТМО. Таким образом, оптимальным режимом термообработки сплава27Х15К2МСТФ будет закалка от 1150°C + ИТМО 632,5°C/35 мин + охлаждение с V1=15 °C/ч до 600°C + охлаждение с V2=9 °C/ч до 500°C. Такой режим использовался для термообработки 51 образца при проведении 20 термообработок. Из гистограмм распределения магнитных гистерезисных свойств этих образцов следует, что при проведении оптимальной термообработки на анизотропном сплаве 27Х15К2МСТФ достигаются значения B_r ≥ 1 Тл (73% образцов), H_{с8} ≥ 50 кА/м и (BH)_{макс} ≥ 24 кДж/м³. Из диаграмм Парето для изотропного сплава видно, что значения B_r, H_{с8} и (BH)_{макс} не зависят от выбранных параметров варьирования, а величины свободных членов соответствующих уравнений регрессии дают средние значения этих параметров для сплава:

В _r = 0,75 Тл	(4)
Н _{св} = 39,1 кА/м	(5)
ВН) _{макс} = 10,3 кДж/м ³	(6)

Была выполнена термообработка 13 образцов (каждый образец отдельно) по режиму: закалка от 1100°С + 628°С/40 мин + охлаждение от 600 до 500°С со скоростью 6 °С/ч. Средние значения магнитных гистерезисных свойств изотропного сплава 27Х15К2МСТФ составляют B_r = 0,78 Тл, H_{cB} = 39,6 кА/м и (BH)_{макс} = 11,35 кДж/м³, что соответствует ранее полученным значениям (4)-(6). Из гистограмм распределения магнитных гистерезисных свойств изотропного сплава следует, что ~40% магнитов имеют значения B_r > 0,8 Тл, H_{cB} > 40 кА/м и (BH)_{макс} > 11,5 кДж/м³, что по H_{cB} и по (BH)_{макс} более чем в 1,6 и 1,15 раза соответственно выше, чем для стандартного (ГОСТ) сплава 25Х15К, и практически не уступает ему по B_r. Достоинством нового магнитотвердого материала является также относительно низкая температура закалки на ОЦК твердый раствор. В табл. 2 приведены данные по механическим свойствам магнитотвердого сплава 27Х15К2МСТФ в

закаленном от 1100°С и в высококоэрцитивном состояниях.

Таблица 5

Механические свойства при сжатии магнитотвёрдого сплава 27Х15К2МСТФ

Предел текучести в закаленном состоянии, МПа	590
Предел текучести в высококоэрцитивном состоянии, МПа	1180
Предел прочности в закаленном состоянии, МПа	1250
Предел прочности в высококоэрцитивном состоянии, МПа	1325

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Kaneko H., Inoue K. Magnetic alloys. US Patent No.3806 336. April 23, 1974. Int. Cl. C22c 39/16; H01f 1/00. U.S.Cl. 75-122.
- 2. Миляев И.М., Юсупов В.С., Миляев А.И., Лайшева Н.В. Магнитные свойства магнитотвердого сплава Fe-30Cr-21Co-3Mo в изотропном и анизотропном состояниях. Перспективные материалы. Специальный выпуск, 2009, № 6, ч. 1, с.359-361.
- 3. Szymura S., Sojka L. Structure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-Mo alloy melted in open induction furnace. Metal Science, 1979, v.13, iss.5, pp.320-321.
- Миляев И.М., Миляев А.И., Юсупов В.С. О роли кобальта в формировании магнитных свойств деформируемых железо-хром-кобальтовых магнитотвердых сплавов. Материалы XIX Международной конференции "Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы", 1-5 октября 2007 г. Суздаль// Перспективные материалы, 2008, Специальный выпуск, с. 277-280.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ.

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL POLYMERIC NANOCOMPOSITE MATERIALS USING LASER AND SUPERCRITICAL TECHNOLOGIES

Н.В.Минаев¹, А.О.Рыбалтовский², В.М.Бузник³, Ю.С.Заворотный², П.С.Тимашев^{1,4}, В.Н.Баграташвили¹ 1 -Российская Федерация, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

E-mail: minaevn@gmail.com

2 - Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ

3 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

4 - Российская Федерация, Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова

Представлены результаты, демонстрирующие возможность одностадийного создания перспективных нанокомпозитных материалов на основе полимерных пористых материалов, наполненных наночастицами, полученными в процессе лазерной в среде сверхкритического диоксида углерода, с одновременным диффузным внедрением сформированных наночастиц в поры матрицы в том же реакторе. Изменение параметров процесса лазерной абляции и параметров сверхкритического диоксида углерода в реакторе высокого давления позволило контролировать размеры получаемых наночастиц. Сформированы нанокомпозитные материалы на основе наночастиц благородных металлов и люминесцирующие пленочные нанокомпозитные материалы на наночастиц рубина.
The results demonstrating the possibility of a one-stage creation of perspective nanocomposite materials based on polymeric porous materials filled with nanoparticles are presented. The material was obtained by a laser ablation process in a supercritical carbon dioxide medium, with simultaneous diffuse implantation of the formed nanoparticles into the pores of the matrix in the same reactor. The change in the parameters of the laser ablation process and the parameters of supercritical carbon dioxide in a high-pressure reactor made it possible to control the sizes of the nanoparticles obtained. Nanocomposite materials based on noble metal nanoparticles and luminescent film nanocomposite materials on ruby nanoparticles are formed.

Последние десятилетия создание новых полимерных композитных материалов на основе наночастиц благородных металлов и люминесцирующих наночастиц является актуальной задачей в связи с открывающимися возможностями их использования в современных областях науки и техники. Особо актуальны стабильные люминесцирующие нанокомпозитные материалы, которые могут использоваться в виде маркеров в биоимиджинге и проточной цитофлуометрии [1,2], в составе преобразователей солнечного излучения для стратегии «полезное солнце» [3], а также в ряде других направлений. Но применение таких материалов, как правило, требует разработки индивидуального подхода к способу внедрению наночастиц в необходимый полимерный материал, дабы получить необходимые физико-химические свойства.

Ранее нами было показано, что используя современные сверхкритические флюидные (СКФ) технологии, возможно значительно упростить как технологию самого синтеза нанокомпозитных материало, так и уменьшить вероятность загрязнения полученного материала посторонними примесями, при внедрении полупроводниковых люминесцирующих наночастиц в объем мелкодисперсных порошков политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП)[4,5].

Также, ранее нами рассматривались вопросы синтеза самих наночастиц методом импульсной лазерной абляции в среде сверхкритического диоксида углерода и раскрывались его преимущества по сравнению с абляционным методом в других жидких средах, а также процесс формирования сверхкритического коллоидного раствора металлических наночастиц [6].

В текущей работе рассматривался подход, который объединяет процесс синтеза наночастиц с их внедрением в различные пористые матрицы непосредственно в объеме реактора высокого давления, в котором создавались параметры для существования диоксида углерода в сверхкритическом состоянии в процессе синтеза частиц и последующего их диффузионного внедрения в матрицу. В качестве матрицы для внедрения была выбрана достаточно новая высокопористая полимерная композиция на базе сополимера ПТФЭ [7].

Для получения пленочных композитов использовалась технология термопрессования, которая позволяет получать из непрозрачных пористых материалов сплошные пленки, обладающие достаточно хорошей прозрачностью благодаря уменьшению концентрации крупных пор в объеме образца. В процессе работы были сформированы пленочные нанокомпозитные материалы на основе пористого сополимера политетрафторэтилена-виниленфторида и наночастиц рубина, которые обладают яркой люминесценцией в районе 694нм, остающейся стабильной после длительного возбуждения лазерного излучения 405нм. Также получен ряд перспективных нанокомпозитных материалов, содержащих наночастицы благородных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Bera D., Qian L., Tseng T-K. a. P.H.Holloway P.H.// Materials. 2010. V.3. P.2260.
- 2. He Y., Fan C., Lee P.H. NanoToday. 2010. V.5. P.282.
- 3. Храмов Р.Н., Санталова И.М., Фахрамутова Л.И. // Биофизика. 2010. Т.55. N.3. C.507.

- Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю,С., Минаев Н.В., Попов В.К., Рубашная Д.С., Тимашев П.С.// Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2015. Т.9. №4. С.1.
- 5. Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybaltovskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotnyi Yu.S., a. Howdle S.M.// Green Chemistry. 2011. Vol.3. №10. P.2696.
- 6. Аракчеев В.Г., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н.// Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2014. Т.9. №2. С.55.
- 7. Бузник В.М., Вольфкович Ю.М., Грязнов В.И., Дворецкая О.В., Смульская М.А., Сосенкин В.Е., Тимашев П.С., Иванов В.К., Фомкин А.А., Юрков Г.Ю//.Перспективные материалы. 2015. №9. С.59.

PD-, RU-, CO-COДЕРЖАЩИЕ ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ ДЛЯ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА PD-, RU-, CO-CONTAINING DETONATION NANODIAMONDS FOR ETHANOL STEAM REFORMING

Миронова Е.Ю., Ефимов М.Н. Mironova E.Yu., Efimov M.N. *Российская Федерация, Институт нефтехимического синтеза*

> им. А. В. Топчиева Российской академии наук e-mail: palukas@ips.ac.ru

С развитием современных технологий в области водородной энергетики большое внимание уделяется поиску наиболее простых и эффективных способов получения водорода из возобновляемого сырья. В качестве такого сырья может использоваться био-этанол, который может быть получен из биомассы. В данной работе в реакции парового риформинга этанола исследованы моно- и биметаллические системы на основе Pd, Ru, Co, нанесенных на детонационные наноалмазы (ДНА). Установлено, что биметаллические системы Pd-Ru/ДНА и Co-Ru/ДНА дают более высокие выходы водорода по сравнению с монометаллическими Pd/ДНА и Co/ДНА.

Due to the development of modern technologies in hydrogen energetic, search of the most simple and effective methods for hydrogen production from renewable sources is attracted significant attention. Bio-ethanol from biomass can be used as a such raw materials for hydrogen production. In this work mono- and bimetallic systems with use of Pd, Ru, Co supported on detonation nanodiamonds (DND) were investigated in ethanol steam reforming. The hydrogen yield was higher for bimetallic systems Pd-Ru/DND and Co-Ru/DND than for monometallic Pd/DND and Co/DND.

В настоящее время большое внимание уделяется изучению паровой конверсии этанола с целью получения водорода из легкодоступного, возобновляемого и экологически чистого сырья [1, 2]. Значимым преимуществом является то, что этанол может быть получен из биомассы.

В литературе имеются сведения о катализаторах, содержащих Rh, Ru, Pd, Pt, Ni, Co и Cu и др. на различных носителях: Al₂O₃, MgO, CeO₂ и т.д. Существенным недостатком данных катализаторов является их дезактивация вследствие сильного зауглероживания при высоких температурах. Применение катализаторов из новых углеродных материалов может решить эту проблему в связи с их устойчивостью к зауглероживанию, высокой удельной поверхностью, термической стабильностью и хорошей адгезией к ним металлов.

Одним из интересных примеров углеродных носителей являются наноалмазы, полученные в результате детонации взрывчатых веществ или их смесей с отрицательным кислородным балансом, которые представляют собой материалы, перспективные для использования в катализе [3]. Благодаря наличию на поверхности протогенных групп, наноалмазы обладают катионообменными свойствами, что открывает путь к модифицированию их поверхности металлами платиновой группы.

В данной работе в реакции парового риформинга этанола исследованы каталитические свойства монои биметаллических систем, содержащих Pd, Ru или Co, нанесенные на детонационные наноалмазы (ДНА) и термообработанные под действием инфракрасного (ИК) излучения при 700 °C в инертной среде [4]. Содержание металла составляло 1 масс. % для палладиевых и рутениевого образцов и 5 масс. % для кобальтовых.

Эксперименты были проведены в традиционном трубчатом реакторе при температурах от 350 до 550 °C, мольное соотношение воды со спиртом составляло 3:1 и 9:1. Основными продуктами реакции были H₂, CO, CO₂, CH₄ и CH₃CHO. При температурах свыше 500 °C достигалась практически полная конверсия спирта.

На примере Pd-Ru/ДНА показано, что при соотношении 3:1 выходы водорода, монооксида углерода и метана выше, чем при соотношении 9:1, тогда как выход ацетальдегида не зависит от соотношения вода/спирт.

На рис. 1 представлена зависимость выхода водорода от температуры для катализаторов Pd-Ru/ДHA, Ru/ДHA и Pd/ДHA. Следует отметить, что биметаллическая система Pd-Ru/ДHA дает более высокие выходы водорода по сравнению с монометаллическими Pd/ДHA и Co/ДHA, соответственно, во всем исследованном интервале температур. Та же тенденция наблюдалась для образца Co-Ru/ДHA.



Рис. 1. Зависимость выхода водорода от температуры для: 1 – Рd/ДНА, 2 – Ru/ДНА и 3 – Pd-Ru/ДНА при H₂O/C₂H₅OH=3:1 Рис. 2. Зависимость выхода водорода от температуры для: 1 – Со-Ru/ДНА и 2 – Pd-Ru/ДНА при H₂O/C₂H₅OH=9:1

На рис. 2 показана зависимость выхода водорода с моля спирта и грамма металла от температуры для рутенийсодержащих образцов. В области низких температур образцы Co-Ru/ДНА и Pd-Ru/ДНА имели практически одинаковые выходы водорода, а при температуре выше 400 °C наибольший выход водорода наблюдался на образце, содержащем Pd и Ru. Таким образом, среди изученных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность в процессе парового риформинга этанола проявил Pd-Ru/ДНА.

С учетом ранее проведенных нами исследований на платиносодержащих катализаторах предложен механизм протекания процесса парового риформинга этанола на биметаллических катализаторах на основе металлов VIII группы, нанесенных на наноалмазы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Moretti E., Storaro L., Talon A., Chitsazan S., Garbarino G., Busca G., Finocchio E. // Ceria-zirconia based catalysts for ethanol steam reforming. Fuel. 2015. V. 153. P. 166-175.
- 2. Mironova E.Yu, Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B. // Production of high purity hydrogen by ethanol steam reforming in membrane reactor. Catalysis Today. 2014. V. 236. P. 64–69.
- 3. Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Орехова Н.В., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Жиляева Н.А., Муравьев Д.Н., Ярославцев А.Б. // Детонационные наноалмазы как катализаторы парового риформинга этанола. Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 11. С. 2317-2321.
- Efimov M.N., Dzidziguri E.L., Sidorova E.N., Chuprunov K.O., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P. // The formation of Pt-Ru alloy nanoparticles in a carbon matrix under IR pyrolysis conditions. Russian Journal of Physical Chemistry. 2008. V. 82. №7. P. 1175-1178.

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

COMPOSITE FIBERS BASED ON CELLULOSE AND VINYLTRIEETHOXYSILANE: PREPARATION, PROPERTIES AND THERMAL TREATMENT

Миронова М.В. Виноградов М.И., Макаров И.С., Бермешев М.В.

Mironova M.V., Vinogradov M.I., Makarov I.S., Bermeshev M.V.

Россия, Учреждение Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), makarov@ips.ac.ru

Резюме. Впервые получены композитные волокна на основе целлюлозы с добавками винилтриэтоксисилана (ВТЭОС). Выбор добавки объясняется химическим строением ВТЭОС, а именно содержанием Si-C связи, низким отношением C/O и возможностью получения при термообработке углеродных волокон, наполненных карбидом кремния. Композиционные волокна получали из твердофазных предрастворов целлюлозы с ВТЭОС в N-метилморфолин-N-оксиде (MMO). Исследование реологического поведения наполненных растворов целлюлозы с ВТЭОС показало незначительное влияние добавки на вязкостные свойства системы. Введение в целлюлозу до 5% ВТЭОС не приводит к значительным изменениям структуры и, как результат, механических свойств волокон. Термическое поведение композитных волокон имеет определенную специфику.

Abstract. Composite fibers based on cellulose and additives of vinyltriethoxysilane (VTEOS) were obtained for the first time. The choice of the additive is explained by the chemical structure of the VTEOS, namely the Si-C bond content, the low C/O ratio and possibility of preparation of silica carbides at thermolysis. Composite fibers were prepared from solid phase pre-solutions of cellulose with VTEOS in N-methylmorpholine-N-oxide (MMO). An investigation of the rheological behavior of the filled cellulose solutions with VTEOS showed a slight effect of the additive on the viscosity of the mixed solutions. Introduction of 5% of VTEOS to cellulose does not lead to significant structural changes and, as a result, to mechanical properties of the fibers. The thermal behavior of composite fibers has the definite specificity.

В ранее проведенных работах была отработана методика введения добавки и сформованы волокна из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде с тэтраэтоксисиланом (ТЭОС), что позволило добиться увеличения выхода по углероду при термической обработке таких волокон. В данной работе было исследовано влияние винилтриэтоксисилана (ВТЭОС) на процесс получения и свойства композитных волокон на основе целлюлозы. Выбор ВТЭОС обусловлен наличием в этом соединении уже сформированной Si-C связи в отличие от ранее исследованного ТЭОС и меньшим содержанием кислорода, который в свою очередь может снижать содержание углерода в образце в процессе его термической обработки. С другой стороны, в ВТЭОС присутствуют реакционноспособные Si-O-связи, способствующие образованию нелетучих олигосилоксанов в процессе гидролитической поликонденсации, что позволяет надеяться на более высокую вероятность формирования карбида кремния в процессе карбонизации волокон.

В ходе работы был впервые предложен способ получения композиционных прекурсоров на основе целлюлозы с добавками ВТЭОС через твердофазные предрастворы в ММО методом сухо-мокрого формования волокон.

Реологическое поведение и морфологию 18%-х растворов целлюлозы с ВТЭОС в ММО исследовали в интервале концентраций добавки 5-30%. С помощью поляризационной микроскопии показано, что полученные растворы являются двухфазными системами. Введение в целлюлозные растворы до 30% ВТЭОС незначительно сказывается на значениях вязкости.

Структура и морфология прекурсорных композиционных волокон изучена методами РСА и СЭМ микроскопии. Экваториальные дифрактограммы целлюлозных и композиционных волокон, полученные в режиме съемки "на просвет" при комнатной температуре (CuKα излучение, λ = 1.542 Å), представлены на рис. 1.



Рис.1. Дифрактограммы целлюлозных и композиционных волокон.

На обеих дифрактограммах наблюдаются пики в области 20 ~ 12° и 20~20.5°, такое угловое положение пиков позволяет говорить о трансформации структуры исходной порошковой целлюлозы от полиморфной формы I к II. Изменение соотношения интенсивностей пика позволяет говорить о менее упорядоченной структуре в композитных волокнах.

Морфология композитных волокон не отличается от целлюлозных волокон (рис. 2).



Рис. 2. Микрофотографии композитных волокон состава: 90% целлюлозы и 10% ВТЭОС, поперечный срез (а) и поверхность (б).

Как видно из микрофотографий введение до 10% ВТЭОС позволяет получать волокна с круглым сечением и поверхностью волокон не содержащей дефектов. Средний диаметр волокон составляет 15-20 мкм.

Исследование механических свойств композитных волокон выявило, что с увеличением содержания ВТЭОС в системе до 10% механические характеристики незначительно снижаются (до 5%), а значения относительного удлинения падают в два раза.

Показано, что термическое поведение волокон с ВТЭОС имеет кардинально иное поведение в отличие от целлюлозных и композитных волокон с ТЭОС. Так, в области 230-370°С эндотермические пики характерные для целлюлозных волокон меняются на последовательность экзо- и эндо пиков. В высокотемпературной области (800-900°С) появляется новый экзо пик, который может быть связан с формированием связи между кремнием и углеродом, т.е. формирование карбидов.

Сравнение данных ТГА выявило увеличение углеродного остатка с 0 до 11% с увеличением содержания ВТЭОС в волокне.

Морфология углеродных композитных волокон, полученных при температурной обработке до 1000°С представлена на рис.3.



Рис. 3. Микрофотографии композитных углеродных волокон, полученных из прекурсоров состава: 90% целлюлозы и 10% ВТЭОС, поверхность (а) и поперечный срез (б).

Поверхность углеродных композитных волокон близка к ровной, но содержит "кратеры" небольшого размера, по-видимому, обусловленные химическими превращениями добавки, достаточно равномерно распределенной в целлюлозной матрице. Картина поперечного среза однородная. Средний диаметр углеродных волокон составляет ~ 6 мкм.

В дальнейшем предполагается исследовать методом ИК спектроскопии эволюцию химического строения ВТЭОС при получении и термообработке волокон. Особое внимание будет уделено анализу взаимодействия кремния с углеродом и структуре формирующихся карбидов кремния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант (№16-33-60218 мол_а_дк).

ПОРИСТЫЙ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ POROUS MAGNETICALLY CONTROLLED CARRIER FOR TARGETED DRUG DELIVERY

Морозова Ю.А.¹, Бразовская Е.Ю.², Голубева О. Ю.²

Morozova Yu.A.¹, Brazovskaya E.Yu.², Golubeva O.Yu.²

1 - Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

2 – Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

morozowa_u_a@mail.ru

Представляемая работа посвящена решению проблемы лечения онкологических заболеваний путем адресной доставки лекарственных препаратов. В качестве средства для адресной доставки лекарственного средства в клетки предлагается композит на основе пористых алюмосиликатных матриц (синтетического цеолита Beta) и наночастиц магнетита. Разработана воспроизводимая методика синтеза данных композитов. Получен ряд образцов с различным содержанием наночастиц Fe3O4 и выбран оптимальный состав композиционного материала. Размер частиц полученных образцов находится в диапазоне от 100 до 200 нм. Кроме того, полученные образцы обладают магнитными свойствами, что позволяет говорить о возможности получения на их основе магнитоуправляемых систем доставки лекарственных препаратов.

The presented work is devoted to the solution of the problem of treatment of oncological diseases by targeted delivery of medicinal preparations. As a means for targeted drug delivery into cells, a composite based on porous aluminosilicate matrices (synthetic Beta zeolite) and magnetite nanoparticles is proposed. A reproducible methodology for the synthesis of these composites has been developed. A number of samples with different contents of Fe3O4 nanoparticles were obtained and the optimal composition of the composite material was selected. The particle size of the samples obtained is in the range from 100 to 200 nm. In addition, the obtained samples have magnetic properties, which makes it possible to talk about the possibility of obtaining on their basis magnetically controlled drug delivery systems.

Разработка систем адресной доставки лекарств является одной из наиболее активно исследуемой областью современной биомедицины. Сущность концепции направленной (адресной) доставки заключается в обеспечении целенаправленного скопления медицинского препарата в зоне патологического процесса, что в результате делает возможным значительное уменьшение негативного влияния препарата на организм, а также способствует снижению терапевтических доз медикамента и частоту использования. В качестве контейнеров лекарств применяются полимерные матрицы, капсиды вирусов, липосомы и др., но у данных носителей существуют свои недостатки, связанные с токсичностью, невозможностью контроля выхода лекарственного препарата и др. В роли матрицы с сорбированным лекарством предложено использовать магнитоуправляемые композиты на основе пористых алюмосиликатных матриц (синтетического цеолита Beta) и наночастиц магнетита. Искусственно полученные цеолиты подходят для научных исследований и отвечают высоким

требованиям относительно чистоты и однородности. Данные вещества могут выступать в качестве прекрасной матрицы с регулируемым высвобождением лекарственных веществ, оказывая лечебный эффект, а также способствуя удерживанию постоянного уровня концентрации медикамента в крови. Также алюмосиликатная матрица предотвращает агрегацию магнитных наночастиц, придает нанокомпозиту высокую сорбционную емкость и пористость, является биосовместимой и биоразлагаемой. Наночастицы магнетита, в свою очередь, придают цеолитной матрице магнитные свойства.

Синтез композитного материала осуществляется путем добавления в гель цеолита Beta после двухчасового старения различных масс наночастиц магнетита, полученного методом соосаждения, а также гидротермально, с использованием в качестве стабилизатора катионного полимера (полидиаллидиметиламмоний хлорид) для придания поверхности магнетита положительного заряда.

Получение магнетита методом химического соосаждения заключается в гидролизе смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1 к 2 с помощью гидроксида аммония.

Данный способ чрезвычайно удобен и прост в применении. В настоящее время возникло множество модификаций данной методики, позволяющей получать наночастицы магнетита желаемых форм, размеров и свойств. Но несмотря на предельную легкость метода химического соосаждения, до сих пор остаются невыясненными ряд вопросов, связанные с механизмом протекания процесса и условий, влияющих на определенные форму и размеры наночастиц.

Затем проводилась кристаллизация в гидротермальных условиях, в стальных автоклавах. Коэффициент заполнения автоклавов выбирали таким образом, чтобы давление было одинаковым и постоянным для всех серий синтезов f=0,7-0,8.

Для исследования полученных образцов используются современные физико-химические методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), определение размеров с помощью лазерного анализатора частиц; рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), метод сорбции и капиллярной конденсации, химический анализ.

Разработана воспроизводимая методика синтеза магнитных цеолитов на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита. Получен ряд образцов с различным содержанием наночастиц Fe3O4 и выбран оптимальный состав композиционного материала. Установлено, что введение наночастиц магнетита в гель, подвергающийся последующей гидротермальной обработке, позволяет значительно сократить размер частиц цеолитов (от 1000 до 100-200 нм). Размер частиц полученных образцов находится в диапазоне от 100 до 200 нм, что удовлетворяет требования к носителям лекарственных средств с парентеральным введением. Кроме того, полученные образцы обладают магнитными свойствами, что позволяет говорить о возможности получения на их основе магнитоуправляемых систем доставки лекарственных препаратов

CBR3AHHЫE COCTORHUR И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ЭКСИТОНОВ BOUND STATES AND INTERACTION OF THE TWO-DIMENSIONAL MAGNETOEXCITONS

Москаленко С.А.¹, Хаджи П.И.¹, Подлесный И.В.¹, Думанов Е.В.¹,

Либерман М.А.², Зубак И.А.¹

Moskalenko S.A.¹, Khadzhi P.I.¹, Podlesny I.V.¹, Dumanov E.V.¹,

Liberman M.A.², Zubac I.A.¹

1 - Republic of Moldova, Institute of Applied Physics, eboard_mjps@phys.asm.md

2 - Sweden, Nordic Institute for Theoretical Physics (NORDITA) KTH and Stockholm University

Изучено взаимодействие магнитных экситонов в двумерном полупроводниковом слое в присутствии сильных магнитного и электрического полей с учётом влияния возбужденных уровней Ландау и спин-

орбитального взаимодействия типа Рашбы.

The interaction of the two-dimensional magnetoexcitons in the presence of the strong magnetic and electric fields taking into account the influence of the excited Landau levels and the Rashba spin-orbit coupling was investigated.

The interactions and the bound states of the two-dimensional (2D) magnetoexcitons with different wave vectors \vec{k} were considered. First of all the case of two magnetoexcitons with wave vectors $\vec{k} = 0$ was investigated. Their gyration points coincide, their Landau quantization orbits overlap and such magnetoexcitons with electrons and holes situated on the lowest Landau levels look as neutral compound particles. The Coulomb interaction between them vanishes. Only the influence of the excited Landau levels (ELLs) and of the Rashba spin-orbit coupling (RSOC) can change the situation.

The interaction between the two-dimensional magnetoexcitons with in-plane wave vector $\vec{k_{\parallel}} = 0$, taking into account the influence of the excited Landau levels (ELLs) and of the external perpendicular electric field parallel with the strong magnetic field were investigated. The influence of the ELLs gives rise to the overall attraction between the spinless electrons and holes lying on the lowest Landau levels (LLLs), which in the Fock approximation leads to the repulsion between the magnetoexcitons with $\vec{k}_{\parallel} = 0$. The interaction constant g decreases inverse proportional with the increasing magnetic field strength B (g~1/B). In the presence of the perpendicular electric field the Landau quantization of the electrons and of the holes takes place under the influence of the Rashba spin-orbit coupling (RSOC), Zeeman splitting (ZS) and nonparabolicity of the heavy-hole dispersion law. The electrons and holes are withdrawn from the LLLs and are moving with new cyclotron orbits

changing their Coulomb interactions as well as the affinities of the 2D magnetoexcitons with $k_{\parallel}=0$ to interact between them. The changes of the Coulomb interactions imprinted by the electrons and by the holes moving in the new spinor states are characterized by the imprint coefficients, which in the absence of the electric field turn to be unity. The differences between the imprint coefficients of the electrons and of the holes forming the magnetoexcitons determine their affinities to the interactions. The interactions between six types of 2D magnetoexcitons Fn with n=1, 2...6 created by the combinations of two lowest electron states with three lowest heavy-hole states was studied. In these conditions 21 two-magnetoexciton pairs (Fn, Fm) can be formed. There are 6 pairs (Fi, Fi) of homogeneous magnetoexcitons with the same electron and hole states. The interaction between them is attractive, except one type of magnetoexciton with zero affinity. There are also 6 pairs of heterogeneous magnetoexcitons in which the electron and hole states are different. Two-magnetoexciton states created by four electron and hole states can be formed in two possible ways interchanging the electron and hole states. The superpositions of the two-magnetoexciton states with and without interchanging give rise to symmetric and antisymmetric states. There are also 9 semihomogeneous magnetoexciton pairs with either different electron states and with coincident hole states or vice versa. The semihomogeneous and heterogeneous magnetoexcitons forming the symmetric states attract each other, if their affinities have the same signs and undergo repulsion if their affinities have different signs. The interactions of the heterogeneous magnetoexcitons forming the antisymmetric states are of the opposite signs in comparison with the symmetric states. The interaction coefficients decrease with the increasing of the magnetic field strength B as $g \approx 1/\sqrt{B}$.

The magnetoexcitons with wave vectors $\vec{k} \neq 0$ look as 2D electric dipoles with their arms perpendicular to their in-plane wave vectors $\vec{k} \neq 0$. The Coulomb interaction of such magnetoexcitons does not vanish and the creation of the Coulomb states of the molecule-type must be investigated. The wave function of the bimagnetoexciton was chosen introducing the magnetoexcitons creation operators with opposite wave vectors as

well as the wave function of their relative motion.

The energy of the two bound magnetoexcitons with summary wave vector $\vec{k} = 0$ was calculated using two trial wave functions of relative motion. In both cases the energy of the bound states are very close to the energy of two free magnetoexcitons with $\vec{k} = 0$.

НАНО- И МИКРОМАСШТАБНОЕ СТРУКТУРНОЕ «ДРОБЛЕНИЕ» ОБЪЕМА КАК ОСНОВА КОНСТРУИРОВАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

NANO- AND MICRO-SIZE STRUCTURAL VOLUME'S «FRAGMENTATION» IS THE BASIS OF CONSTRUCT OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS

Мосягина И.В., Багманова Н.Р., Намакшинас А.А., Худин А.С., Басков П.Б., Сахаров В.В. Mosyagina I.V., Bagmanova N.R., Namakshinas A.A., Khudin A.S., Baskov P.B., Sakharov V.V. *Россия, АО «Ведущий НИИ химической технологии» АО «Наука и инновации» Госкорпорации «Росатом»*

baskovpb@vniiht.ru

Обоснована методология конструирования материалов путем 2D- и 3D-структурирования объема на микро- и наномасштабе. Показано, что в материалах, полученных в результате нестационарных химических процессов низкотемпературного синтеза и полинаслаивания, реализуются максимальные возможности для обеспечения их стойкости к механическим, температурным и радиационным воздействиям. Проведены технологические разработки радиационно-детектирующих волоконно-оптических и пленочных материалов, реализующих принципы объемной (3D) и плоскостной (2D) структурной организации путем обеспечения аморфно-нанокристаллического и полислойного строения.

The methodology of designing materials by 2D and 3D structuring of the volume at the micro- and nanoscale is substantiated. It is demonstrated that in materials obtained as a result of nonstationary chemical processes of low-temperature synthesis and polyanishing, maximum possibilities are realized for ensuring their resistance to mechanical, thermal and radiation influence. Technological development of obtaining radiation-detecting fiber-optic and film materials wich are realizing the principles of three-dimensional (3D) and planar (2D) structural organization through provision of an amorphous-nanocrystalline and a multilayered structure was carried out.

В материаловедении функциональных материалов активное развитие в последнее время получило направление по структуризации объема, как на макро-масштабе, так и на микро- и наноразмерных уровнях [1-3]. В области радиолюминесценции уникальные результаты по своей радиационной прочности показали объекты, имеющие нанокристаллическое строение. Для пленочных материалов отличительные прочностные характеристики имеют образцы, в объеме которых организована аморфно-нанокристаллическая структура [2,4]. В АО «ВНИИХТ» разработана концепция получения новых функциональных материалов радиационного приборостроения, заключающаяся в механо-технологическом их «дроблении» с обеспечением плоскостной (2D) и объемной (3D) организации путем процессов полинаслаивания и контролируемого роста нанокристаллов в аморфном объеме наноразмерных слоев. Технологическим базисом формирования многокомпонентных оксидных покрытий является совмещение процессов модифицированного химического парофазного осаждения, ионно-обменного синтеза, низкотемпературной термодеструкции растворов ВИК-карбоксилатов и полиэтилсилоксана (ПЭС), и полинаслаивания.

Физическое обоснование разрабатываемой методологии заключается в максимизации возможностей «самозалечивания» материала посредством различных типов диффузионных процессов (зернограничной, плоскостной, объемной и др.) для возникающих структурных дефектов. Этот фактор снижает вероятность накопления и коагуляции дефектов, возникающих в материале вследствие деградационных внешних механических нагрузок, термо- и радиационного воздействий. Структурные дефекты за счет диффузии достигают областей возможной аннигиляции (на границах зерен, межслоевых поверхностях и др.), тем самым предотвращается механическое разрушение материала.

Известно, что общей закономерностью для скорости миграции дефектов в материале является выражение: 1/танн~D/L2, где танн - время перемещения дефекта до области аннигиляции (либо - коагуляции с другими дефектами), D - коэффициент диффузии дефекта, L - расстояние до области аннигиляции (либокоагуляции). При неоднородной организации структуры коэффициент D является величиной аддитивной и включает в себя диффузию в объеме кристаллической и аморфной сплошной среды (D1 и D2), движение по границам зерен (при нанокристаллической организации) (D3) и миграцию по межслоевым «поверхностям» (D4) при полислойности структуры, причем D1<D2<<D3<D4 [5,6]. Для повышения скорости аннигиляции индуцированных дефектов необходима реализация диффузионных механизмов с D4 и D3. Это возможно путем организации аморфно-нанокристаллического и полислойного объема материала.

Разработаны технологические решения по структурной организации на микро- и нано-масштабе волоконно-оптических (BO) радиолюминесцентных и пленочных радиаторных материалов. Традиционно ВОматериалы представляют собой систему из прозрачной кварцевой оболочки и легированной функциональными элементами сердцевины (рис.1а). Для уменьшения однородного объема в OB («дробления») многократно осуществлялся процесс наполнения кварцевой опорной трубы функциональными волокнами и повторной перетяжки системы. В результате получена многоячеистая ВО-структура (рис.1б), каждый элемент которой состоит из оболочки и легированной сердцевины, однако размеры их составляют ~ 5 мкм, что позволяет возникающим в объеме радиационно-индуцированным дефектам выходить на межячеистую поверхность и аннигилировать.



Рис.1. Структура одножильного (а) и многожильного (б) волоконно-оптического материала

Легирование сердцевины волокна осуществлялось в процессах MCVD и ионно-обменного матричного синтеза. Другим способом нанесения многокомпонентного функционального слоя на опорную кварцевую трубу является термодеструкционное осаждение из растворов ПЭС. При этом концентрации функциональных элементов (изотопов B-10, Gd, Li-6) могут быть выше аналогичных показателей в материале, полученном при парофазном осаждения. При термодеструкционном синтезе функциональных слоев процесс может циклично повторяется, тем самым обеспечивая многослойность покрытия.

Технология структурного «дробления» на нано-масштабе объема пленочных покрытий была также применена для радиаторных функциональных материалов, которые предназначены для преобразования регистрируемого потока нейтронов в поток осколков деления ядер урана, тория и др. актиноидов. Радиаторы используются преимущественно в ионизационных камерах деления, в объеме которых происходит ионизация рабочего газа под действием потока осколков деления и последующее образование электрических информативных сигналов. Учитывая специфику применения радиаторов, важнейшей проблемой при их разработке становится повышение долговечности. В процессе эксплуатации деградации материала способствуют не только высокоинтенсивные потоки ионизирующих излучений, «выгорание» функциональных изотопов (протекание (n,f)- реакций на ядрах ²³⁵U), но и объемное трекообразование.

Трек представляет собой область объемных дефектов (до 30-50 нм) материала, вызванное прохождением через материал (U₃O₈) высокоэнергетичных (до 100 МэВ) осколков деления ядер (²³⁵U). Повышение возможностей «самозалечивания» радиаторного материала является одной из ключевых составляющих увеличения ресурса работы камеры деления в целом. Технологическое решение основано на получении полислойного аморфно-нанокристаллического радиаторного материала из растворов ВИК-карбоксилатов актиноидов, в котором максимально реализуются возможности стока и аннигиляции радиационных и трековых дефектов, а также предотвращается температурно-индуцированный рост кристаллитов (за счет многослойности структуры). В результате испытаний показано, что ресурс работы таких радиаторов увеличен в 1,5-2 раза по сравнению с монослойными образцами, а температурная прочность достигает 700°С.

В целом разработанная методология структурной организации функциональных материалов на нанои микромасштабе может быть эффективна для повышения их долговечности при воздействии внешних деградационных факторов таких, как механические, радиационные и температурные нагрузки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-06298).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Н. В. Классен, В. Н. Курлов, С. Н. Россоленко, О. А. Кривко, А. Д. Орлов, С. З. Шмурак. Сцинтилляционные волокна и наносцинтилляторы для улучшения пространственного, спектрометрического и временного разрешения радиационных детекторов // Известия РАН. Серия физическая, 2009, том 73, № 10, с. 1451–1456.
- Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер, Е.Н. Блинова. Роль структурных параметров нанокристаллов в механическом поведении аморфно-нанокристаллических сплавов // Научные ведомости. Серия: Математика. Физика. 2012. № 23(142). Вып.29. с.206-214.
- Сахаров В.В., Басков П.Б., Берикашвили В.Ш., Ивкина О.В., Косов Д.Е., Мосягина И.В., Фролов Н.Н., Шарипова М.А. Оксидная наноуровневая модификация поверхности неорганических материалов// Наноинженерия.2011. № 6. С.15-25.
- 4. И.А. Овидько, А.Б. Рейзис. Переползание зернограничных дислокаций и диффузия в нанокристаллических твердых телах // Физика твердого тела. 2001. том 43. Вып.1.с.35-38.
- 5. Сахаров В.В., Мосягина И.В., Басков П.Б., Степанов В.А. Физико-материаловедческая комбинаторика пленочно-стекловолоконных материалов для радиационно-люминесцентного детектирования нейтронных потоков» // Вопросы радиационной безопасности. 2016.№ 2(82). С.55-63.
- 6. Х. Мерер. Диффузия в твердых телах: монография /пер. с англ. Издательство: Интеллект, 2011.-536 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ И УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

SIMULATION OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION ON THE STRUCTURE OF BIMETALLIC NANOCLUSTERS AND ULTRATHIN FILMS BASED ON SILVER

Мясниченко В.С.^{1,2}, Колосов А.Ю.¹, Соколов Д.Н.¹, Кулагин В.В.¹, Сдобняков Н.Ю.¹, Myasnichenko V.S.¹², Kolosov A.Yu.¹, Sokolov D.N.¹, Kulagin V.V.¹, Sdobnyakov N.Yu¹

1 - Тверской государственный университет, г. Тверь 2 - Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул

viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Структура ультратонкой серебряной плёнки, а также трехслойной пленки Ag - M - Ag(M = Cu, Au) исследована в рамках потенциала сильной связи. Было получено оптимальное соотношение атомных радиусов, а также внешние условия, необходимые для полного перехода всей поверхности ГПУ плёнки в новую фазу.

The structure of an ultrathin silver film, as well as a three-layer film Ag - M - Ag (M = Cu, Au) has been studied within the framework of the tight binding potential. The optimum ratio of atomic radii was obtained, as well as the external conditions necessary for the complete transition of the entire surface of the HCP film to a new phase.

Фазы Лавеса стехиометрического состава AB_2 представляют собой один из самых многочисленных классов интерметаллических соединений [1-2]. Фазы Лавеса являются топологически (тетраэдрически) плотно упакованными и характеризуются высокой симметрией и большими координационными числами. Объемная плотность упаковки для трёх рассматриваемых структурных типов равняется 0,710. Геометрический анализ структуры фаз Лавеса показал, что максимальная плотность упаковки достигается при соотношении атомных радиусов $\gamma = \sqrt{3/2} \approx 1,225$ [3-4]. Существующие объемные соединения, в которых обнаружены фазы Лавеса, как правило, имеют соотношение γ между 1,05 и 1,67 [5].

В настоящее время установлено более ¹⁴⁰⁰ бинарных и тройных фаз Лавеса [6-7]. Прототипами трёх структурных типов: С14, С15 и С36 являются химические соединения: $MnZn_2, MgCu_2$ и $MgNi_2$ соответственно. Также выделяют четвертый, орторомбический, тип структуры в соединении $CsCu_2$. Однако условия для формирования фаз Лавеса в наноразмерных структурах с развитой поверхностью: кластерах, нановолокнах и наноплёнках, в том числе требуемое соотношение атомных радиусов, по прежнему, недостаточно изучены.

При получении фаз Лавеса под высоким давлением одна и та же система может иметь несколько различных кристалло-структурных типов, т.е. наблюдается «искусственный» полиморфизм [8]. Геометрический подход, применяемый в работах [3, 8-9] и настоящем исследовании, позволяет наиболее просто и наглядно выявить и описать общие закономерности в строении и стабильности различных структур фаз Лавеса в объеме материала и при наличии свободной поверхности.

Структура ультратонкой серебряной плёнки, а также трехслойной пленки Ag - M - Ag(M = Cu, Au) исследована в рамках потенциала сильной связи. Обнаружено, что при определенной температуре ГПУ нанопленка состава $CuAg_2$ (рис. 1 а) претерпевает структурный фазовый переход (СФП). Образуется энергетически более выгодная периодическая структура 2D кристалла с осями симметрии шестого порядка и признаками фазы Лавеса (рис. 1 b).

Особенности формирования данной структуры на атомном уровне изучены с помощью метода молекулярной динамики с использованием межатомного потенциала сильной связи.



a)



b)

Рис. 1. Подрешетка Cu Cu в биметаллической плёнке Ag – Cu – Ag до и после структурного перехода между двумя плотноупакованными фазами.

Было получено оптимальное соотношение атомных радиусов, а также внешние условия, необходимые для полного перехода всей поверхности ГПУ плёнки в новую фазу. Так, образование тетраэдрически плотноупакованной фазы без фрагментации наблюдалось в диапазоне температур 12-15K для нанопленки состава $CuAg_2$ с соотношением атомных радиусов $\gamma = 1,13$. При другой температуре образуется несколько областей тетраэдрически плотно-упакованной фазы (см. рис. 2) с разупорядоченными и сдвиговыми

границами между ними (однако возможно частичное объединение фрагментов при нагревании). Изотермическая релаксация наноплёнок составов Ag и $AuAg_2$ в диапазоне температур до 300K показала стабильность ГПУ фазы.



Рис. 2. Внешний вид модельной наноплёнки $A_g - Cu - A_g$ в процессе СФП: на 3 пс (а), 6 пс (b), 12 пс (c) и 20 пс (d) при температуре 30K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00742-мол_а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Laves F. Advances in X-ray Analysis. New-York, 1963. V. 3. P. 137.
- Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов // Теория фаз в сплавах. М.: Металлургия, 1961. С. 111-199.
- 3. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Перепелкин М.А. и др. Кристаллогеометрические факторы в фазах Лавеса The crystal-geometric factors in Laves phases // Письма о материалах. 2011. Т. 1, № 2. С. 117-122.
- 4. Murray MJ., Sanders J. V. Close-packed structures of spheres of two different sizes II. The packing densities of likely arrangements // Philosophical Magazine A. 1980. V. 42, № 6. P. 721-740.
- 5. Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М.: Наука, 1969. 136 с.
- 6. Интерметаллические соединения / под ред. И.И. Корнилова. М.: Мир, 1970. 440 с.
- 7. Villars P. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM, 1997. 2886 p.
- 8. Илюшин А.С., Умхаева З.С. Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2011. Т. 3, № 1. Р. 25-33.
- 9. Lishi M., Yonghua D., Runyue L. Structural, elastic and electronic properties of C14-type

 Al_2M (M = Mg, Ca, Sr and Ba) Laves phases // Physica B: Condensed Matter. 2017. V. 507. P. 147-155.

НОВЫЙ ТИП КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ: ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ—ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

NEW TYPE OF SILICA NANOCONTAINERS: TEMPLATE SOL-GEL SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

Наумова К.А.^{1, 2}, Дементьева О.В.¹, Рудой В.М.¹ Naumova К.А.^{1,2}, Dement'eva O.V.¹, Rudoy V.M.¹

1 - Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 2 - Россия, Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет helium4002@gmail.com dema_ol@mail.ru

Синтезированы мезоструктурированные частицы-контейнеры из SiO₂ на темплате из везикул гидролизующегося катионного гемини-ПАВ декаметоксина, обладающего ярко выраженными бактерицидными и фунгицидными свойствами. Разработана и оптимизирована спектрофотометрическая методика количественного определения декаметоксина в его водных растворах. С ее помощью установлено содержание этого ПАВ в синтезированных частицах-контейнерах, а также изучены особенности кинетики выхода декаметоксина из частиц в водную дисперсионную среду в квазистатических и квазидинамических условиях.

Mesostructured silica nanocontainers were synthesized using vesicles of bactericidal hydrolysable gemini surfactant decamethoxin as a template. Spectrophotometric method for quantitative determination of decamethoxin in its aqueous solutions has been developed and optimized. The amount of the surfactant capsulated in silica nanocontainers was defined with the use of the procedure described. The kinetics of the decamethoxin molecules release from the synthesized silica nanocontainers into the aqueous dispersion medium under the quasi-static and quasi-dynamic conditions has been investigated.

Мезоструктурированные частицы-контейнеры из диоксида кремния (SiO₂-MЧК) могут выступать в качестве перспективных носителей для различных лекарственных препаратов, обеспечивая их адресную доставку и пролонгированное высвобождение. Задачи по созданию таких частиц-контейнеров в настоящее время являются весьма актуальными [1, 2].

Классическая схема получения SiO₂-MЧК включает в себя золь—гель синтез на темплатах из мицелл инертных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и последующее удаление темплата. В полученные частицыконтейнеры загружают целевой лекарственный препарат путем его сорбции из раствора. Данный способ создания SiO₂-MЧК имеет ряд существенных недостатков. К ним относятся многостадийность синтеза, низкая емкость контейнеров по целевому лекарственному препарату, а также сложность управления процессами сорбции и десорбции препарата.

Нами впервые продемонстрирован новый подход к синтезу SiO₂-MЧК и их загрузке целевым функциональным веществом, основанный на использовании в качестве темплатов ассоциатов этого функционального вещества. Синтезируемые таким способом SiO₂-MЧК по емкости превосходят полученные согласно классической схеме [3, 4].

В рамках данной работы проведен синтез кремнеземных частицы-контейнеров на темплате из везикул бактерицидного лекарственного препарата декаметоксина. Полученные SiO₂-MЧK, содержащие капсулированный декаметоксин, могут быть в перспективе использованы для создания на их основе новых лекарственных форм этого препарата (например, стоматологических материалов или антимикотических пластырей).

Обнаружено, что в процессе золь—гель синтеза в щелочной среде декаметоксин гидролизуется, что оказывает существенное влияние как на его биологическую активность, так и на структуру формирующихся частиц кремнезема. Во избежание гидролиза темплата эксперименты проводили в среде фосфатного буфера (pH 7.2) с использованием в качестве катализатора NaF. При этом получены SiO₂-MЧK диаметром 210—240 нм, имеющие структуру капсул (рис. 1).



Рис. 1. Микрофотография SiO₂-MЧК, синтезированных на темплате из везикул декаметоксина.

Разработана и оптимизирована методика количественного определения декаметоксина, основанная на его комплексообразовании с сульфированным индикатором бромфеноловым синим [5].

С помощью этой методики установлено содержание декаметоксина, капсулированного в SiO₂-MЧК, равное 33.3 ± 0.1 % от общего количества препарата, введенного в систему на стадии золь—гель синтеза. Полученный результат достаточно хорошо согласуется с данными термогравиметрического анализа [6].

Исследована кинетика выхода декаметоксина из SiO₂-МЧК в водную дисперсионную среду. Обнаружено, что этот процесс протекает достаточно медленно. В частности, в квазистатических условиях за месяц десорбируется примерно 4% капсулированного декаметоксина. Установлено, что понижение pH дисперсионной среды способствует увеличению скорости выхода препарата, что

свидетельствует о возможности управления процессом десорбции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Tang F., Li L., Chen D. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 1504.
- 2. Wan Y., Zhao D. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2821.
- Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Седых Э.М., Громяк И.Н., Огарев В.А., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 35.
- Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Карцева М.Е., Огарев В.А., Зайцева А.В., Матушкина Н.Н., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 539.
- 5. Auerbach M.E. // Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1944. V. 16. P. 739.
- Дементьева О.В., Наумова К.А., Сенчихин И.Н., Румянцева Т.Б., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 402.

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА OCHOBE LI2ZNTI303/С ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ Electrochemical properties of anode materials based Li2ZNTI303/C

Никифорова П.А., Стенина И.А.

Nikiforova P.A., Stenina I.A.

Россия, Институт Общей и Неорганической Химии РАН, mikevazovski23@gmail.com

Титанат лития-цинка (Li2ZnTi3O8) в настоящее время рассматривается в качестве одного из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Основными его недостатками

являются низкие величины коэффициента диффузии ионов лития и электронной проводимости. Создание композитов с углеродом позволяет повысить скорость процессов переноса в межзеренном пространстве. Целью данной работы являлось нанесение на Li2ZnTi3O8 углеродного покрытия с использованием поливинилиденфторида в качестве фторсодержащего источника углерода, и исследование электрохимических характеристик полученных материалов.

Nowadays lithium zinc titanate (Li2ZnTi3O8) is considered as a very promising anode material for lithiumion batteries. The main disadvantages of Li2ZnTi3O8 are low electronic conductivity and lithium ion diffusion coefficient. In order to improve its electrochemical performance several approaches have been proposed: reduction of particle size or conductive additives incorporation and deposition of carbon coating. This will shorten diffusion pathways providing fast movement of lithium ions and conductivity improvement. The main purpose of this work is the synthesis of Li2ZnTi3O8-based materials with carbon coating using polyvinylidene fluoride (PVDF)and their electrochemical performance study.

Проведено исследование влияния температуры обработки, также концентрации а поливинилиденфторида на формирование анодного материала на основе Li2ZnTi3O8 и его электрохимические характеристики в составе литий-ионного аккумулятора. Полученные нанокомпозиты Li2ZnTi3O8/С охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Показано, с помощью изменения температуры отжига и введения углеродного прекурсора появляется возможность варьировать размер частиц титаната лития-цинка. При использовании поливинилиденфторида в качестве источника углерода происходит частичное фторирование поверхности Li2ZnTi3O8, а также образование высокопроводящего углеродного покрытия. При низких температурах финального отжига, как и при использовании высоких концентраций поливинилиденфторида, наряду с целевой фазой титаната литияцинка происходит формирование оксида титана со структурой рутила. Увеличение электронной проводимости межзеренных контактов приводит к улучшению зарядно-разрядных характеристик электродных материалов. Так, при циклировании в диапазоне потенциалов 0.01-3 В наиболее высокими значениями электрохимической емкости (228 мАч/г) характеризуются анодные образцы Li2ZnTi3O8/С, отожженные при 800оС в присутствии 5% поливинилиденфторида, что значительно превышает электрохимическую емкость чистого титаната лития-цинка (180 мАч/г), полученного в аналогичных условиях. Полученные материалы характеризуются низкой деградацией при циклировании.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований.

МАГНИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМ ZNAS2-MNAS MAGNETOMETRIC INVESTIGATION OF ZNAS2-MNAS COMPOSITES

Пантюхина К.О^{1,2}., Евстигнеева С.А², Бойцун Н.В². Pantyukhina K.O., Evstigneeva S.A., Boytsun N.V. *Россия, 1 - ИОНХ РАН, 2 - НИТУ МИСиС pantyukhina.k@yandex.ru*

Аннотация

На сплавах композитов системы ZnAs2-MnAs проведено магнитометрическое исследование в области температур магнитоструктурного перехода моноарсенида марганца. Показано, что эти сплавы являются мягкими ферромагнетиками, в которых наблюдается ряд отличий от магнитных свойств моноарсенида марганца, что, по-видимому, объясняется наличием межфазовых границ раздела полупроводника и ферромагнетика. A magnetometric study was performed near the magnetostructural transition of manganese arsenide on the alloys of ZnAs2-MnAs system composites. It is shown that these alloys are soft ferromagnets in which a number of differences in their behavior from manganese arsenide are observed, which is apparently explained by the presence of interphase interfaces between the semiconductor and the ferromagnet.

В качестве материалов микрохолодильников представляет интерес сплавы моноарсенида марганца [1]. Величина хладоемкости магнитоструктурного перехода у MnAs [2, 3], значительно выше, чем у других магнитокалорических материалов, работающих в области комнатных температур. Однако узкий диапазон температурного гистерезиса и наличие анизотропии магнитных свойств моноарсенида марганца создает трудности при работе микрохолодильников в циклическом режиме «нагрев–охлаждение». Цикличность режима «нагрев–охлаждение» улучшается при использовании композиционных материалов [4, 5]. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны сплавы системы ZnAs2-MnAs, которая относится к системам эвтектического типа с устойчивыми межфазными границами [6] (рис.1). Для выбора оптимальных составов сплава представляет интерес изучение поведения основных магнитных характеристик композитов системы ZnAs2-MnAs в области температур близких к температуре магнитоструктурного перехода моноарсенида марганца. Исследование образцов указанных сплавов проводилось с помощью модернизированного вибрационного магнитометра MB-07 в области комнатных температур.

Образцы для исследования готовились сплавлением соединений ZnAs2 и MnAs, полученных из высокочистых элементов Zn, As и Mn при температурах на 10 – 15 градусов выше температур плавления ZnAs2 и MnAs соответственно. Идентификацию сплавов проводили с помощью рентгеновского анализа. На рисунке 2 представлена картина рентгенодифракционных спектров образцов композитов двух составов: 1) 80 мол.% ZnAs2 и 20 мол.% MnAs; 2) 60 мол.% ZnAs2 и 40 мол.% MnAs. Согласно данным рентгенофазового анализа сплавы представляли собой эвтектическую систему, состоящую из отдельных фаз исходных соединений.





Зависимость удельной намагниченности сплавов композита от напряженности магнитного поля, измеренная при температуре 300 К, (рис. 3) демонстрирует монотонное увеличение удельной намагниченности с ростом содержания MnAs. Величина магнитного поля, необходимого для выхода намагниченности на насыщение, падает с ростом содержания полупроводниковой фазы от 5 кЭ до 2,5 кЭ. На вкладке к рис. 3 показаны петли гистерезиса в малых полях, из которых видно, что изученные сплавы композитов относятся к магнитомягким ферромагнетикам, а их остаточная намагниченность немонотонно зависит от содержания немагнитного компонента.



Рис. 3 – Зависимость удельной намагниченности сплавов композитов системы MnAs – ZnAs₂ от магнитного поля:

1) MnAs; 2) 60 мол.% ZnAs₂-40 мол.% MnAs; 3) 80 мол.% ZnAs₂-20 мол.% MnAs. На вставке показан начальный участок петель гистерезиса образцов

На рис. 4 представлено поведение остаточной намагниченности сплавов в зависимости от содержания моноарсенида марганца. Наблюдается увеличение остаточной намагниченности композитов системы MnAs-ZnAs по сравнению с чистым моноарсенидом марганца. Эта зависимость имеет вид кривой с максимумом, что можно объяснить ролью межфазных границ в композиционных сплавах.



Рис. 4 – График зависимости удельной остаточной намагниченности сплавов композитов от концентрации моноарсенида марганца

Из температурной зависимости намагниченности насыщения была оценена точка Кюри сплавов композитов. При этом температура Кюри, по сравнению MnAs, с ростом содержания немагнитного компонента

в сплавах увеличивается, что, вероятно, также связано увеличением роли межфазных границ композитов. Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 16-03-00150.

Авторы выражают свою благодарность научным руководителям доц., к.ф.-м.н. А.Т. Морченко, вед.техн. А.И. Рилю.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Г.А. Говор, В.М. Добрянский, В.И. Митюк, Фазовые переходы и магнетокалорический эффект в арсениде марганца. Вестник БГУ. Сер. 1, №2, (2011).
- 2. L. Tocado, E. Palacios, R. Burriel, Entropy determinations and magnetocaloric parameters in systems with firstorder transitions: Study of MnAs. J. Appl. Phys. 105 (2009) Article number 093918.
- 3. N.Yu. Pankratov, V.I. Mitsiuk, Krokhotin, A.I. Smarzhevskaya A.I., G.A. Govor, S.A. Nikitin, V.M. Ryzhkovskii, Giant magnetocaloric effect in the region of magnetic phase transition in Mn(As,Sb) compounds. Solid State Phenomena 190 (2012) pp. 343-346.
- 4. V.M. Novotortsev, A.V. Kochura, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, S.V. Drogunov, A. Lashkul, E. Lähderanta, Synthesis and magnetic properties of the InSb-MnSb eutectic. Russ. J. Inorg. Chem. 56 (2011) pp. 1951-1956.
- 5. V.G. Yarzhemsky, S.V. Murashov, V.I. Nefedov, E.N. Muraviev, Electronic structure and chemical bonds in the magnetic semiconductors Mn_xCd_{1-x}GeAs₂ and Mn_xZn_{1-x}GeAs₂. Inorg. Mater. 44 (2008) pp. 1169-1175.
- 6. Исследование фазовой диаграммы системы ZnAs₂-MnAs. Сборник материалов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016». Москва, МГУ, 2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТРИС РАССЕЯНИЯ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БИОМЕДИЦИНЕ SCATTERING INDICATRIX INVESTIGATION OF POROUS SILICON LAYERS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Пастухов А.И., Белорус А.О., Букина Я.В., Спивак Ю.М.

Pastukhov A.I., Belorus A.O., Bukina Ya.V., Spivak Yu. M.

Российская Федерация, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», drony102@mail.ru, mop_92@mail.ru, yaroslava.vladi@bk.ru, ymkanageeva@yandex.ru

В работе исследованы индикатрисы рассеяния света слоев пористого кремния, полученного при различных технологических условиях. В процессе получения материала использовались методики электрохимического анодного травления и фотоэлектрохимического травления. Полученные результаты позволяют оценить степень рассеяния света в определенном направлении, что может быть использовано при разработке антиотражающих покрытий, солнечных элементов и прочих устройств.

The work considers the information about scattering indicatrix investigation of porous silicon, obtained under different technology conditions. The methods of electrochemical anodic etching and photoelectrochemical etching were used to prepare the material. The results can be applied to estimate level of light scattering in determinate direction, what is useful in terms of antireflection coatings, solar cells and other devices development process.

На современном этапе развития технологий пористый кремний (PSi) является перспективным материалом для использования в таких областях как электроника, оптоэлектроника, энергетика, фотоника и биомедицина. Возможность применения PSi в вышеупомянутых областях обусловлена тем, что материал обладает широким спектром свойств, которые зависят от технологических параметров получения [1-3]. В связи с этим, возникает необходимость исследования свойств слоев пористого кремния, полученных

различными методиками, что определяет целесообразность использования материала в той или иной области [4].

В работе произведена оценка интенсивности рассеянного света в различных направлениях для образцов пористого кремния, полученных электрохимическим анодным и фотоэлектрохимическим травлением из исходных образцов монокристаллического кремния марки КЭФ 4,5 <111>. В качестве электролита использовался водный раствор фтороводородной кислоты с добавлением изопропилового спирта. Источником излучения в процессе фотоэлектрохимического травления служил лазер с длинной волны 650 нм; при исследовании слоев – 650 нм. Образцы PSi получены при следующих технологических параметрах: плотность тока анодирования j = 20 мА/см², время травления – 20 минут.

В результате обработки экспериментальных данных выявлено, что образец, полученный фотоэлектрохимическим травлением обладает большей рассеивающей способностью, чем образец, полученный методом электрохимического анодного травления (рис. 1). Причем, стоит учесть тот факт, что форма индикатрисы рассеяния света в значительной степени не изменилась.



Рис. 1 – Индикатриса рассеяния (угол 45°) света для образцов, полученных фотоэлектрохимическим травлением (красная кривая) и электрохимическим анодным травлением (синяя кривая)

Как видно из рисунка, в результате воздействия лазерного излучения на исходный образец монокристаллического кремния в процессе фотоэлектрохимического травления происходит модификация геометрии поверхности, что обуславливает изменение интенсивности рассеянного света в пространстве.

Таким образом, использование различных технологических параметров и методов позволяет получить материал с заданными рассеивающими характеристиками. Индикатриса рассеяния позволяет оценить степень рассеяния света в пространстве слоев пористого кремния, что имеет широкое практическое применение в биомедицине. Помимо этого, возможно проведение седиментационного анализа различных дисперсий с последующим построение зависимостей распределения частиц по размерам.

Работа выполнена за счет средств программы повышения конкурентоспособности СПбГЭТУ "ЛЭТИ".

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. SURFACE FUNCTIONALITY FEATURES OF POROUS SILICON PREPARED AND TREATED IN DIFFERENT CONDITIONS / SPIVAK YU. M., MYAKIN S.V., MOSHNIKOV V.A., PANOV M.F., BELORUS A.O., BOBKOV A.A. // JOURNAL OF NANOMATERIALS. 2016, VOL. 2016.
- 2. БЕЛОРУС А.О., БЕСПАЛОВА К.А., СОМОВ П.А., СПИВАК Ю.М. / ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ // НАНОИНДУСТРИЯ И ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО. 2015. С. 233-235.
- SPIVAK Y.M., BELORUS A.O., SOMOV P.A., BESPALOVA K.A., MOSHNIKOV V.A., TULENIN S.S. / POROUS SILICON NANOPARTICLES FOR TARGETED DRUG DELIVERY: STRUCTURE AND MORPHOLOGY // JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES. 2015, VOL. 543 (1).
- 4. PASTUKHOV A.I., BELORUS A.O., BUKINA YA.V., MOSHNIKOV V.A., SPIVAK YU.M. / INFLUENCE OF TECHNOLOGY CONDITIONS ON THE SURFACE ENERGY OF POROUS SILICON USING THE METHOD OF CONTACT ANGLE // 2017 IEEE CONFERENCE OF RUSSIAN YOUNG RESEARCHERS IN ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING (EICONRUS). 2017. PP. 1183-1185.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Self-propagating high-temperature synthesis of rare earths oxides nanopowders Пермин Д.А., Гаврищук Е.М., Кутьин А.М., Плехович А.Д., Новикова А.В., Клюсик О.Н. Permin D.A., Gavrishchuk E.M., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Novikova A.V., Klyusik O.N *Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород*

plekhovich@ihps.nnov.ru

Проведён термодинамический анализ условий саморапространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) высокодисперсных порошков оксидов иттрия, скандия и лютеция, исследовано влияние вида горючего и состава исходной смеси на параметры CBC. На основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии установлены условия инициирования и основные кинетические характеристики реакций синтеза. Разработана методика CBC нанопорошков оксидов иттрия, скандия и лютеция, отвечающих требованиям для спекания оптической керамики.

Thermodynamic analysis of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of high-disperse yttrium, scandium and lutetium oxides powders was carried out, the influence of the fuel species and composition of the initial mixture on the SHS parameters was studied. Based on the data of differential scanning calorimetry the initiation conditions and the main kinetic characteristics of the synthesis reactions were established. The SHS approach for fabrication of yttrium, scandium and lutetium oxides nanopowders, corresponding to the requirements for optical ceramics sintering, has been developed.

Оксиды иттрия, скандия и лютеция представляют интерес для использования в качестве керамических лазерных сред ближнего ИК-диапазона. Ключевой стадией изготовления такой керамики является синтез наноразмерных слабоагломерированных порошков высокой чистоты. В последнее время показана перспективность метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) для получения нанопорошков указанных оксидов с добавками активных ионов [1]. Для реализации CBC используются прекурсоры, представляющие собой раствор или смесь окислителя (нитрат редкоземельного элемента, РЗЭ) и горючего (обычно используются глицин, лимонная или уксусная кислоты, мочевина и др.). Нагрев прекурсора приводит к инициированию окислительно-восстановительных реакций с высоким тепловыделением и распространению процесса на весь объём образца. Продуктом горения является высокодисперсный порошок оксида РЗЭ. Очевидно, что свойства продукта определяются составом исходной смеси. При этом основной акцент в публикациях делается на исследовании морфологии порошков и процессах спекания из них керамического материала. Физико-химическому анализу взаимодействия прекурсоров и влиянию механизма протекающих CBC процессов на характеристики порошков, проявляющиеся при их спекании, внимания уделяется гораздо меньше. Тем не менее, проведение подобных работ необходимо для дальнейшего развития метода, прогнозирования условий синтеза и свойств продуктов CBC в новых реакционных системах.

В связи с этим целью нашей работы являлось установление общих закономерностей протекания СВС оксидов РЗЭ на основании термодинамического анализа условий синтеза и термогравиметрического исследования реакций взаимодействия окислителя и горючего в прекурсоре, а также формулирование требований к прекурсору для получения порошков с требуемыми свойствами.

При выполнении термодинамического анализа были рассчитаны зависимости адиабатической температуры, а также равновесный состав продуктов разложения прекурсоров. В качестве окислителя выступал нитрат металла RE(NO₃)₃ (RE=Y,Sc,Lu), горючего – ацетат RE(CH₃COO)₃ или ацетилацетонат RE(C₅H₈O₂)₃ соответствующего металла, глицин NH₂CH₂COOH, лимонная кислота C₆H₈O₇. Оценка стандартных энтальпий образования прекурсоров CBC проводилась по разработанной методике в рамках метода валентных состояний атомов в химическом соединении.

Установлено, что вид зависимости адиабатической температуры от состава исходного соединения характеризуется наличием максимума, отвечающего наиболее термодинамически устойчивым продуктам реакций (оксид РЗЭ, вода, азот, углекислый газ). СВС предпочтительно проводить при высоких температурах и в избытке окислителя, гарантирующего отсутствие загрязнения продуктов углеродом, однако не превышающем предела устойчивости самораспространяющегося режима. На основании проведённого термодинамического исследования такие условия обеспечивают прекурсоры следующих составов: RE(NO₃)_{3x}(CH₃COO)_{3(1-x)}, где x= 0.60-0.65, RE(NO₃)_{3x}(C₆H₈O₇)_{3(1-x)}, где x= 0.55-0.60, (x)RE(NO₃)₃ – (1-x)NH₂CH₂COOH, где x= 0.35-0.45, RE(NO₃)_{3x}(C₅H₈O₂)3(1-x), где x=0.85-0.90.

Для исследования кинетических особенностей протекания CBC-реакций синтеза порошков оксидов РЗЭ использован синхронный термоанализатор STA 409 PC *Luxx* фирмы Netzsch. Предварительный термолиз как окислителя, так и горючего по отдельности характеризуется серией преимущественно эндотермических пиков с многоступенчатой убылью массы. Экзотермический пик, соответствующий кинетическому процессу взаимодействия горючего и окислителя при CBC охарактеризован зависимостью степени превращения α (*t*, *T*) от температуры и времени. Совместная обработка термических и термогравиметрических данных позволила установить характеристики т.н. «неизотермической» константы скорости CBC.

С учётом полученных данных об условиях инициирования и параметрах реакций СВС были синтезированы порошки оксидов иттрия, скандия и лютеция. Морфология полученных порошков по данным сканирующей электронной микроскопии характеризуется наличием агломератов размером 10-100 мкм, имеющих пористую структуру. По-видимому, это обусловлено схожим механизмом протекания синтеза в исследуемых системах. При прохождении фронта реакции сначала происходит вспенивание прекурсора и только потом начинается реакция горения, протекающая с выделением большого количества газообразных продуктов. Прочность агломератов определяется природой горючего.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60153мол_а_дк.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 И.Л. Снетков, И.Б. Мухин, С.С. Балабанов, Д.А. Пермин, О.В. Палашов, "Эффективная генерация на лазерной керамике Yb:(YLa)₂O₃", Квант. электроника, 2015, 45 (2), 95–97

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУЛЛЕРЕНОЛА

MODIFICATION OF HOLLOW FIBER THIN FILM COMPOSITE MEMBRANES USING FULLERENOL

Плиско Т. В., Любимова Е. С., Бильдюкевич А. В. Plisko T. V., Liubimova E. S., Bildyukevich A. V. Беларусь, Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, plisko.v.tatiana@gmail.com

Для получения половолоконных тонкопленочных нанокомпозитных мембран (ТПН) для ультрафильтрации с низким номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения была проведена модификация тонкого полиамидного слоя фуллеренолом C₆₀(OH)₂₄. ТПН мембраны были получены методом межфазной поликонденсации последовательной обработкой половолоконной мембраны из полисульфона дисперсией фуллеренола в водном растворе триэтилентетрамина и раствором изофталоил хлорида в гексане в режиме ультрафильтрации. Показано, что модификация с использованием фуллеренола приводит к увеличению устойчивости мембран к загрязнению в процессе фильтрации растворов белков и увеличению удельной производительности мембран по раствору лизоцима.

Fullerenol C₆₀(OH)₂₄ was incorporated into the polyamide (PA) selective layer to develop novel thin film nanocomposite (TFN) hollow fiber membranes for low molecular weight cut-off ultrafiltration. TFN membranes were fabricated via interfacial polycondensation technique by alternately pumping fullerenol dispersion in triethylenetetramine aqueous solution and isophthaloyl chloride solution in hexane through polysulfone hollow fiber membranes. Modification using fullerenol was shown to improve antifouling properties of membranes and increase lysozyme solution flux.

Thin film composite membrane (TFC) typically consists of an active polymer layer, which is dense, amorphous and very thin (<0.2 µm) formed on the porous support. Most TFC is the polyamide (PA) composite membrane with skin barrier layer which is created by the interfacial polymerization (IP) between two reactive monomers on the top of a porous support membrane. Nowadays, the main challenge in designing TFC membranes is increasing membrane fouling resistance without sacrificing membrane transport properties. Modification of TFC by using nanoparticles is a novel approach in design of low-fouling membranes yielding in fabrication of thin film nanocomposite membranes (TFN). The advantages of this modification technique include the possibility to incorporate nanoparticles directly into the thin skin layer without altering the existing procedure of TFC membrane production by IP technique and the opportunity of varying type of nanofiller in terms of nature, dimensions, porosity, charge and tailored functionalities A variety of nanoparticles were reported to employ for TFC membrane modification: Ag, Al₂O₃, clay nanosheets, halloysite nanotubes, graphene oxide, ordered mesoporous carbon, SiO₂, TiO₂, carbon nanotubes, ZnO, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), zeolite, metal-organic frameworks, polymer particles with the encapsulated antimicrobial compounds, nanocomposites GO-Aq.

In this study for the first time fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ was incorporated into the thin PA layer and hollow fiber TFN membranes for ultrafiltration with low-molecular weight cut-off were fabricated by IP technique. Fullerenol was dispersed in triethylenetetramine (TETA) aqueous solution by ultrasonication and fullerenol dispersions were found to be stable and have bimodal particle size distribution with the average size of agglomerates of 21 nm. Formation of thin PA layer on the surface of the skin layer of hollow fiber membrane was confirmed by FTIR, SEM and TEM. Successful fullerenol incorporation into the PA layer was proved by Raman spectroscopy and TEM. Introduction of fullerenol to the PA skin layer was revealed to yield in the decrease of pure water flux and slight increase of rejection of lysozyme and polyvinylpyrrolidone ($M_n=10\ 000\ g\cdotmole^{-1}$). Contact angle of the skin layer was found to decrease sharply from 34° to 21° when the concentration of fullerenol increases up to 1.5% in the

TETA aqueous solution due to the presence of highly hydrophilic hydroxyl groups of fullerenol. The thickness of the PA layer was shown to increase from 33-34 nm to 53-55 nm when fullerenol concentration in the TETA solution reaches 1.0-1.5% which is the reason for the reduced pure water flux of composite membranes. TEM investigations proved that fullerenol was embedded not only into the skin layer but also to the porous matrix of hollow fiber membranes (Fig. 1). Fullerenol agglomerates were found to have irregular globular or ellipsoid shape with the length of the longer axis of 8-44 nm (Fig.1). AFM studies revealed that fullerenol incorporation into to the PA skin layer yields in the significant increase of the surface roughness parameters of membranes. The lowest average roughness parameter among the TFN PA/fullerenol membranes were found to have TFN PA/fullerenol membrane with 0.5% of additive in the TETA aqueous solution. Antifouling properties of fullerenol embedded TFN membranes were evaluated during lysozyme filtration experiments and fouling parameters in terms of flux recovery ratio (FRR. %), reversible flux decline ratio (DR, %), irreversible flux decline ratio (DR_{ir}, %) and total flux decline ration (DT, %). TFN membranes with fullerenol addition were found to have superior antifouling performance compared to the initial membrane. Lysozyme solution flux and FRR increased upon fullerenol introduction and passed through the maximum at the concentration of fullerenol of 0.5%. DR_r and DT were revealed to decrease when fullerenol was added and passed through the minimum value at fullerenol concentration 0.3-0.75%. DR_{ir} increases sharply when low concentration of fullerenol is embedded to the PA skin layer and then gradually decreases with the minimum at 0.5% of fullerenol in the aqueous phase. These fouling parameters trends were shown to be in a good agreement with the combination of hydrophilicity and roughness trends.



Figure 1. TEM image of thin film nanocomposite membrane polyamide/fullerenol.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МИКРОУДОБРЕНИЯ НАНОПЛАНТ TOXICOLOGICAL EVALUATION MICROFERTILIZER NANOPLANT

Попель А.А., Васильева М.М., Юркевич Е.С.

Popel A.A., Vasilyeva M.M., Jurkevitsch H.S.

Республика Беларусь, Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», bublik170891@mail.ru, vasilyevamm11@gmail.com, yrkevich.elena@gmail.com

Проведена токсикологическая оценка нового микроудобрения «Наноплант» марок «Наноплант-Со, Mn, Cu, Fe, Zn, Cr», «Наноплант – Co, Mn, Cu, Fe», «Наноплант-Cu, Fe», «Наноплант-Se», «Наноплант-Mo, «Наноплант - Co, Mn, Cu, Fe-Aктив» (в комбинации с гидрогуматами), «Наноплант-Fe-Aктив» (в комбинации с гидрогуматами), «Наноплант-Ag», который представляет собой концентрированную смесь стабилизированных модифицированных полисахаридами коллоидных растворов наночастиц биоэлементов в виде соединений различных микроэлементов.

A toxicological assessment of the new microfertilizer "Nanoplant" of the brands "Nanoplant-Co, Mn, Cu, Fe, Zn, Cr", "Nanoplant-Co", "Nanoplant-Cu, Fe", "Nanoplant-Se", "Nanoplant-Mo","Nanoplant - Co, Mn, Cu, Fe-Active"

(in combination with hydrohumates), "Nanoplant-Fe-Active" (in combination with hydrohumates), "Nanoplant-Ag," which is a concentrated mixture of stabilized polysaccharide-modified colloid solutions of nanoparticles of bioethics In the form of compounds of different trace elements.

На сегодняшний день наноматериалы и нанотехнологии находят применение практически во всех областях сельского хозяйства: растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, ветеринарии, перерабатывающей промышленности, производстве сельхозтехники. Так, в растениеводстве применение нанопрепаратов, особенно совмещенных с бактериородопсином, в качестве микроудобрений обеспечивает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение урожайности (в среднем в 1,5–2 раза) почти всех продовольственных (картофель, зерновые, овощные, плодово-ягодные) и технических (хлопок, лен) культур. Этот эффект достигается благодаря более активному проникновению микроэлементов в растение за счет наноразмера частиц и их нейтрального (в электрохимическом смысле) статуса.

Высокая биологическая эффективность наносоединений позволяет достигать заданных эффектов, используя микродозы, например, 18 мл на 100 литров воды или 106 мл на 1 га. Кроме того, данные технологии позволяют улучшать качество сельскохозяйственной продукции путем направленной регуляции жизненно важных процессов в растительном организме, мобилизации потенциальных возможностей, заложенных в геноме. Снижение энергозатрат, высокая экологическая безопасность и эффективность делает внедрение в народное хозяйство подобных технологий одним из приоритетных направлений научного обеспечения агропромышленного комплекса.

Для предупреждения неблагоприятных последствий применения новых препаратов на основе нанотехнологий необходимо проводить исследования на теплокровных животных с целью выявления их токсикологических свойств и токсикометрических параметров.

Микроудобрение «Наноплант» широко применимо для различных отраслей сельского хозяйства: на всех сельскохозяйственных, декоративных, лесных растениях, грибах, дикорастущих растениях в сельскохозяйственных организациях агропромышленного комплекса и личных подсобных хозяйствах.

В процессе исследования решались следующие задачи: изучить в экспериментах на лабораторных животных параметры острой токсичности в условиях однократного внутрижелудочного введения и накожного нанесения; оценить сенсибилизирующее, местно-раздражающее и кожно-резорбтивное действие на кожные покровы, ирритативное действие на слизистые оболочки; изучить кумулятивные свойства при повторном внутрижелудочном введении.

При однократном внутрижелудочном введении, при однократном воздействии на кожные покровы и слизистые оболочки использовали препараты «Наноплант» в нативном виде. Токсикологические исследования проводили на белых крысах. В опытах использовали молодых половозрелых белых крыссамцов с массой тела 200–250 граммов. Наблюдение за состоянием животных проводили в течение 14 дней.

Изучение местно-раздражающих свойств образцов проводили путем однократных аппликаций на кожу спины белых крыс. Вытяжки из образцов наносили на выстриженные участки кожи спины размером 4 × 4 см. Наблюдение за состоянием животных проводили в течение 14 дней.

Изучение ирритативного действия проводили путем однократного внесения образцов в нативном виде в нижний конъюнктивальный свод глаза кроликов в дозе 50 мкл. Наблюдение за состоянием животных проводили в течение 7 дней.

При повторном внутрижелудочном введении, при изучении сенсибилизирующего действия использовали препараты «Наноплант» в виде 0,018 %-ного и 0,035 %-ного водных растворов (рабочие концентрации).

Кумулятивные свойства изучали при повторном внутрижелудочном введении образцов (1-6) с помощью иглы-зонда (20-кратно) в дозе, составляющей 1/10 максимальной дозы, введенной в остром опыте, не вызывающей смертельных эффектов (объем – 3,0 мл/200 г). Животным контрольной группы

внутрижелудочно вводили дистиллированную воду в эквивалентных объемах.

По параметрам острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении препарат «Наноплант» относится к IV классу опасности (вещества малоопасные) согласно ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

При однократном воздействия на слизистые оболочки глаз кроликов препарат «Наноплант» не обладает ирритативным действием (О баллов).

Однократное эпикутанное воздействие препарата «Наноплант» не оказывает местно-раздражающего действия на неповрежденные кожные покровы спины белых крыс (О баллов).

Полученные результаты при повторном внутрижелудочном введении препарата «Наноплант» (марок «Наноплант-Со, Mn, Cu, Fe, Zn, Cr», «Наноплант – Со, Mn, Cu, Fe», «Наноплант-Cu, Fe», «Наноплант-Se», «Наноплант-Мо», «Наноплант- Со, Mn, Cu, Fe-Актив» (в комбинации с гидрогуматами)) свидетельствуют об отсутствии у препарата кумулятивной активности. Коэффициент кумуляции - больше 5.

В результате эксперимента у препарата «Наноплант» отмечено наличие слабой сенсибилизирующей способности.

Следовательно, на основании проведенных токсикологических исследований микроудобрение «Наноплант» отрицательного влияния на изучаемые показатели и тест-системы не установлено.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БИОМЕДИЦИНЕ

INVESTIGATION PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED POROUS SILICON BY THE METHOD OF THERMAL DISSORPTION FOR BIOMEDICINE APPLICATIONS

Портнова М.О., Белорус А.О.

Portnova M.O., Belorus A.O.

Российская Федерация, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),

E-mail:lmop_92@mail.ru

В работе были получены серии образцов пористого кремния методом электрохимического травления при различных технологических параметрах. Методом импрегнации была осуществлена функционализация слоёв пористого кремния антибиотиками ряда аминоглюкозидов (амикацин, канамицин). Исследования удельной площади поверхности и изменения объема пор полученных серий образцов проводились с помощью методов тепловой десорбиии азота и капиллярной конденсации. In the paper, porous silicon samples was obtained by electrochemical etching at various technological parameters. The impregnation method was used to functionalize the layers of porous silicon by aminoglucosides group of antibiotics (amikacin, kanamycin). Investigations of the specific surface area and changes volumes pores' obtained samples were realized by methods of thermal nitrogen desorption and capillary condensation.

Пористый кремний (por-Si) представляет собой целый класс полупроводниковых материалов [1-3]. Одним из активно разрабатываемых современных направлений применения этого материала является медицина. В медицине por-Si применяется, например, в качестве матрицы-носителя полезного груза для адресной доставки лекарств [4-12].

Адсорбционные методы исследования пористых материалов позволяют определять такие важные параметры как полная удельная поверхность по методу Брунауэра, Эметта, Теллера (БЭТ), внешняя удельная поверхность и оценивать удельный объем микропор; исследовать процессы капиллярной конденсации в мезопорах и получать информацию о распределении мезопор по размерам. Преимуществом метода являются

возможность проведения неразрушающего контроля и отсутствие необходимости использовать токсичные вещества. Ожидается, что адсорбция лекарственных вещества в por-Si будут существенно влиять на геометрические характеристики его поверхности.

В данной работе были исследованы слои пористого кремния, полученные при различных технологических параметрах, а именно – разной плотности тока анодирования и в разных электролитах. Электрохимическое травление проводилось в однокамерной электрохимической ячейке. Проведена функционализация полученных образцов антибиотиками канамицина сульфат и амикацин. Для функционализации полученных слоев был выбран метод импрегнации. Данный метод загрузки лекарственного препарата основывается на методике вымачивания por-Si в растворе лекарства.

Методами тепловой десорбции и капиллярной конденсации осуществлялось измерение удельной площади поверхности и распределения пор по размерам (соответственно).

Метод тепловой десорбции заключается в следующем: через исследуемый образец при температуре жидкого азота пропускают стационарный поток смеси газа-носителя (гелия) и газа-адсорбата (азота) заданного состава. Затем образец нагревают от температуры жидкого азота до температуры полной десорбции газа-адсорбата с поверхности образца. Изменение концентрации газа-адсорбата в потоке газовой смеси в ходе процессов «адсорбции-десорбции» регистрируется с помощью детектора состава газа (детектора по теплопроводности). Выходным рабочим сигналом детектора является десорбционный пик газа-адсорбата. Площадь этого пика прямо пропорциональна объёму десорбированного газа. По результатам измерений объёмов газа, сорбируемого на испытуемом образце при четырёх значениях парциального давления, с помощью уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности [2].

Характерная особенность адсорбции в мезопорах связана с капиллярной конденсацией, которая приводит к заполнению объема мезопор жидкой фазой адсорбата при относительном давлении пара азота при 77К, 0,4 < P/P₀ < 1 [3].

Из анализа данных измерений удельной площади поверхности можно сделать вывод о том, что после процесса функционализации лекарством удельная площадь поверхности исследуемых образцов как возросла, так и уменьшилась. Увеличение данного параметра связан с образованием неоднородных структур на поверхности образцов. Уменьшение удельной площади поверхности предположительно определено процессами загрузки лекарственного препарата в систему пор исследуемых образцов. Из полученных данных по капиллярной конденсации наблюдается уменьшение объема пор, после процесса функционализации лекарственными препаратами, что позволяет говорить о возможности применения данной методики как метода качественного контроля загрузки лекарственных препаратов.

Работа была выполнена за счет средств мероприятия 5.1.2 "Повышение публикационной активности научных и научно-педагогических работников" Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Основы водородной энергетики / В.А. Мошников, И.Ю. Сапурина, Ю.М. Спивак [и др] / под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. – 2-е изд. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011 – 288с.
- МЕТА.401.00.00.00 РЭ. Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии сорби: сертификат об утверждении типа средств измерений – RU.C.31.007.А №7014.. – Новосибирск, 2006 – 30 с.
- Гаврилов В.Ю. Физико-химические основы адсорбционного анализа дисперсных и пористых материалов: учеб пособие – Новосибирск: Изд-во НХТК, 2007 – 66 с.
- 4. Белорус А.О., Спивак Ю.М., Мошников В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В книге: Новые

материалы Сборник материалов. 2016. С. 173-175.

- Белорус А.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПОРОШКОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ "РАСТЕКАЮЩЕЙСЯ КАПЛИ" В сборнике: СОВРЕМЕННАЯ НАУКА: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД Сборник статей Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор: Сукиасян А.А. 2015. С. 3-10.
- 6. Belorus A.O., Bespalova K., Bobkov A.A., Permyakov N.V. POROUS SILICON NANOPARTICLES FOR TARGET DRUG DELIVERY B сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences 2015. C. 31-36.
- 7. Беспалова К.А., Белорус А.О., Шайдаров Л.В., Третьяков А.В. INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ETCH PROCESS UPON THE MORPHOLOGY OF THE POROUS SILICON PARTICLES Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2015. Т. 7. С. 10-13.
- 8. Белорус А.О., Мараева Е.В., Спивак Ю.М. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2015. Т. 2. С. 11-14.
- 9. Спивак Ю.М., Белорус А.О., Селезнев Б.И., Мошников В.А. МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. 2015. № 8 (91). С. 77-80.
- 10. Стебко Д.С., Белорус А.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ АЗОТА В сборнике: ЭВОЛЮЦИЯ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ сборник статей Международной научно-практической конференции: в 3-х частях. Ответственный редактор: Сукиасян Асатур Альбертович. 2016. С. 94-100.
- 11. Белорус А.О., Пермяков Н.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ патент на полезную модель RUS 167518 30.12.2015
- 12. Белорус А.О., Букина Я.В., Пастухов А.И., Спивак Ю.М. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2016. Т. 16. № 2. С. 198-200.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО ВИДА УПРОЧНЕНИЯ И СОСТАВА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

DEVELOPMENT OF THE OPTIMAL TYPE OF HARDENING AND COMPOSITION OF THE WEAR-RESISTANT COATING FOR MACHINING TITANIUM ALLOY

Пронин А.И.¹, Мыльников В.В².

Pronin, A.I., Mylnikov V.V.

1 - Россия, Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, mdsov@knastu.ru

2 - Россия, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, mrmylnikov@mail.ru

Рассматриваются технологические принципы повышения работоспособности концевых фрез выполненых из быстрорежущей стали P6M5K5 путем упрочнения режущей части концевых фрез ионным азотированием и комплексным упрочнением ионное азотирование плюс композиционное износостойкое покрытие на основе нитридов. Для оптимизации режимов азотирования было произведено испытание на стойкость партии фрез. Выбран оптимальный режим упрочнения, обеспечивающий наибольшую стойкость концевых фрез при обработке титанового сплава BT20. Предложены составы износостойких покрытий и

приводятся экспериментальные данные о влиянии состава покрытий на стойкость концевых фрез. Выявлено влияние режимов резания на стойкость упрочненного инструмента. Изложен теоретический анализ результатов испытаний работоспособности упрочненного режущего инструмента.

Considers the technological principles of improving performance end mills made from high speed steel R6M5K5 by hardening the cutting end mills ion nitriding and complex hardening ion nitriding plus composite wear-resistant coating based on nitrides. For optimization of the nitriding process produced the test for resistance of the party of cutters. The selected optimal mode of hardening, providing the greatest vitality end mills for machining titanium alloy VT20. The proposed compositions of wear-resistant coatings and experimental data on the influence of coating composition on the durability of end mills. The effect of cutting parameters on the durability of the hardened tool. Set out a theoretical analysis of test results health a hardened cutting tool.

Проблема обрабатываемости титановых сплавов привлекла внимание достаточно большого количества исследователей, как в нашей стране, так и за рубежом [1-6]. Достаточно сказать, что широкое применение сплавов титана вместо алюминиевых и магниевых сплавов привело в авиационной промышленности к увеличению трудоемкости механической обработки в настоящее время примерно в 10 раз, а потребность в режущем инструменте возросла в 10...15 раз. Проблема обрабатываемости титановых сплавов встает еще более остро в связи с широким применением для их обработки станков с числовым программным управлением.

Целью настоящей работы является исследование влияния конструкции многослойного износостойкого покрытия наносимого на концевые фрезы из быстрорежущей стали на их работоспособность при обработке титанового сплава BT20.

Для выявления оптимального вида упрочнения, состава износостойкого покрытия при обработке титанового сплава BT20 проводились испытания на стойкость инструмента подвергнутого различным видам упрочнения для сравнения его работоспособности.

Параметры режимов ионного азотирования и их влияние на стойкость режущего инструмента приведены в таблице 1.

Результаты испытания на стойкость позволили установить, что самым оптимальным при обработке титанового сплава BT20, является режим упрочнения инструмента ионным азотированием №6. При этом режиме относительная стойкость инструмента по сравнению с базовым (в состоянии поставки) увеличилась в 1,86 раза (табл. 1).

Номе	Ток	Ток	Температ	Стойкость	Коэфф
р режима	подаваемый на	подаваемый на	ура нагрева	инструмента Т,	ициент
упрочнения	подложку I _n , А	анод I _а , А	инструмента t,	мин	повышения
			°C		стойкости
базов				36	1
ый					
1	80	100	450	46	1,3
2	60	80	450	55	1,5
3	50	70	450	38	1,05
4	70	90	300	24	0,66
5	70	90	400	46	1,3
6	70	90	500	67	1,86
7	70	90	550	45	1,25

		6	
Ι ΤΡΗΜΙΑΤΙ ΤΙ ΠΟΝΖΙΑΝΑΤΙ ΙΛΟΤΙΠΟΓΟ	העוווהמוחס ענג או העוורהההמוחהרה ה	ΠΟ ΓΤΟΜΝΟΓΤΙ ΝΟΠΠΟ	n n n n n n n n n n n n n n n n n n n
			3011 1111193
таолица 1. слопно потпото	a so in pobalition in the billion in	па стоппость попідсі	$p_{\mu} \phi_{\mu} \phi_{\nu}
	,		,,

С учетом данных результатов произведено комплексное упрочнение концевых фрез:

а - ионное азотирование (режим №6) + однослойное износостойкое покрытие;

б-ионное азотирование (режим №6) + двухслойное износостойкое покрытие;

в - ионное азотирование (режим №6) + четырехслойное износостойкое покрытие. Гистограммы относительной стойкости инструмента построенные по результатам испытаний приведены на рис. 1.



Рис.1. Гистограммы относительной стойкости концевых фрез P6M5K5 до и после различных этапов упрочнения: а - ионное азотирование + однослойное износостойкое покрытие; б - ионное азотирование + двухслойное износостойкое покрытие; в - ионное азотирование + четырехслойное износостойкое покрытие. За единицу принят период стойкости концевой фрезы P6M5K5 в состоянии поставки.

Испытания показали, что нанесение однослойного износостойкого покрытия на предварительно упрочненный инструмент путем ионного азотирования значительного повышения стойкости не дает, относительно оптимального режима упрочнения инструмента ионным азотированием (рис.1, *а*). Максимальная стойкость достигается при нанесении покрытий на основе нитридов циркония (76 мин.) и циркония - гафния (81 мин.). Коэффициент повышения стойкости увеличивается с 1,86 до 2,1 и 2,25 соответственно.

Самыми оптимальными из двухслойной и четырехслойной комбинации износостойкого покрытия является комбинированное упрочнение с мягкими слоями молибдена (рис. 1,*б,в*). Стойкость инструмента увеличивается до 3,5 раз при двухслойном (125 мин.) и до 5,5 раз при четырехслойном комбинированном упрочнении (199 мин.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. САТО Х. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СПЛАВОВ ТИТАНА. КИНДЗОКУ, 1982. Т. 52. NO. 3. С. 58-66.
- 2. Мыльников В.В., Пронин А.И., Чернышов Е.А. Повышение работоспособности концевых фрез // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. No. 10 (часть 2). С. 227.
- Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. - 192 с.

- Пронин А.И., Мыльников В.В., Чернышов Е.А. Причины низкой работоспособности пластин из режущей керамики при твердом точении // Материаловедение. 2014. No. 5. C. 13-15.
- Пронин А.И., Мыльников В.В., Рожков И.И. Повышение эффективности обработки за счет использования режущего инструмента, оснащенного упрочненными пластинами из сверхтвердых материалов и режущей керамики // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. No. 10 (часть 2). 2013. С. 377-380.
- Пронин А.И., Мыльников В.В. Влияние различных методов упрочнения на работоспособность режущих пластин из поликристаллических сверхтвердых материалов и минералокерамики при обработке труднообрабатываемых материалов // Технология металлов. 2011. No. 9. C. 36-41.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ B₁₂P₂ BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF B₁₂P₂ CRYSTALS

Решетняк В.В.¹, Маврин Б.Н.², Медведев В.В.², Эдгар Дж.³, Вайтли К.³, Пережогин И.А.⁴, Кульницкий Б.А.⁴ Reshetniak V.V.¹, Mavrin B.N.², Medvedev V.V.², Edgar J.³, Whitely C.³, Perezhogin I.A.⁴, Kulnitskiy B.A.⁴

1 - Россия, ООО «РнД-ИСАН» v.reshetnyak@rnd-isan.ru;

2 - Россия, Институт спектроскопии РАН;

3 - США, Канзасский государственный университет;

4 - Россия, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Выполнено теоретическое и экспериментальное исследование зонной структуры и оптических свойств кристаллов B12P2. Установлено, что B12P2 — непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.4 эВ, что соответствует известным из литературы экспериментальным данным. Экспериментально в области низких потерь изучен спектр характеристических потерь энергии электронов (EELS) кристалла. Вычисленная функция потерь хорошо согласуется с экспериментальным спектром. Результаты расчетов свидетельствуют об оптической изотропии B12P2.

Theoretical and experimental study of the band structure and optical properties of B12P2 crystals was performed. It was defined, that B12P2 is indirect-gap semiconductor with the gap width of 3.4 eV. The result is in agreement with the available experimental data. Electron energy loss spectrum (EELS) of the crystal in low-energy range was studied experimentally. The calculated loss function is in good agreement with the experimentally obtained spectrum. The calculation results are indicate optical isotropy of B12P2.

Введение

Ромбоэдрический фосфид бора B12P2 перспективен для приложений электроники, ядерной медицины, энергетики и приборостроения. Для изучения структуры и оптических свойств кристаллов B12P2 ранее применялись методы оптической спектроскопии: комбинационного рассеяния (КР) [1–4], оптического поглощения в рентгеновской [5], ультрафиолетовой и видимой [6], а так же инфракрасной областях [2]. Аb initio расчет оптических свойств кристалла выполнялся ранее для ИК области [4].

В настоящей работе проведены экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры и оптических свойств кристалла B12P2 в видимой и ультрафиолетовой области. Экспериментальные исследования были выполнены методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Теоретические — с использованием стационарной и нестационарной теории функционала плотности (DFT, TDDFPT), а так же аппроксимации G0W0, позволяющей учесть экранированное взаимодействие электронов для уточнения результатов DFT расчетов.

Описание эксперимента

Образцы В12Р2 были получены из раствора, с использованием расплава никеля. Порошки кубического

ВР и никеля смешивались с последующим нагревом до 1350 °С в слабом растворе фосфина. Затем раствор медленно охлаждался до 1000 °С. В результате оттока фосфора, охлаждение раствора сопровождалось осаждением B12P2. Для очистки полученных кристаллов от никеля применялась обработка в смеси азотной и соляной кислот.

Анализ образца был проведен на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2010 (Jeol Ltd.) с катодом из LaB6 при ускоряющем напряжении 160 кВ. Спектры были получены непосредственно при наблюдении в ПЭМ с использованием энергетического фильтра GIF Quantum (Gatan Inc.).

Описание модели

Расчет энергии валентных электронов выполнялся с использованием теории функционала плотности (DFT) в базисе плоских волн (PW). Вычисления проводились в пакете Quantum-Espresso [7]. Обменнокорреляционное взаимодействие электронов учитывалось с использованием потенциала PBE [8]. В ходе расчетов использовались сохраняющие нормировку псевдопотенциалы Хартвигсена-Гоэдеккера-Хаттера [9]. Пороговая кинетическая энергия обрезки плоских волн составляла 1100 эВ, а плотности заряда 4400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна (3Б) заменялось суммированием по сетке волновых векторов 16х16х16, построенной по алгоритму Монхорста-Пака [10]. Параметры решетки и атомные позиции были предварительно отрелаксированы, значения остаточных сил после релаксации параметров ячейки и положений атомов не превышали 10-3 эВ/Å.

Дисперсия электронных состояний вычислялась в направлениях между особыми точками 3Б L{0, 0.5, 0}→Г{0, 0, 0}→Т{0.5, 0.5, 0.5}→Х{0, 0.5, 0.5}→Г. Расчет энергии квазичастиц методом GOWO выполнялись в программе YAMBO [11]. При этом использовалась сетка Монхорста-Пака 6х6х6, число энергетических уровней выбиралось равным 250. Энергия обрезки волновых векторов при расчете функции отклика задавалась равной 10 Ry. Значения перечисленных параметров выбирались по результатам исследования сходимости.

Расчет диэлектрической функции был выполнен методом TDDFPT, реализованном в программе TURBOEELS пакета Quantum-Espresso [12,13]. Обработка результатов вычислений выполнялась с использованием программы TURBOSPECTRUM [13]. Вычисления проводились в пределе q→0, для чего модуль вектора q был задан равным 0.01 Å-1. Число итераций в алгоритме Ланцоша выбиралось равным 500. Для ускорения сходимости итерационной процедуры использовался алгоритм биконстантной экстраполяции. Параметр сглаживания при построении спектра задавался равным 0.03 Ry.

Результаты

Согласно результатам расчетов в приближении PBE-DFT, B12P2 — непрямозонный полупроводник, с шириной щели 2.41 эВ. Потолок валентной зоны расположен в точке Г, а дно зоны проводимости — между точками Х и Г, в точке с координатами {0, 0.33, 0.33}. Значение ширины прямой оптической щели в точке Г составило 4.4 эВ.

Расчетное значение ширины запрещенной зоны заметно отличается от экспериментального, равного 3.35 эВ [6]. Расхождение объясняется низкой точностью расчета взаимодействия электронов в GGA приближении, что обычно ведет к занижению энергии щели.

Для корректировки энергии щели в настоящей работе использовалось приближение GOWO, в рамках которого был выполнен расчет энергетических поправок для верхнего заселенного и нижнего незаселенного уровней в точке Г зоны Бриллюэна. В результате корректировки, ширина щели в точке Г составила 5.4 эВ, что на 1.0 эВ больше значения, вычисленного в рамках PBE-DFT. В предположении о слабой зависимости указанной поправки от k, расчетное значение ширины запрещенной зоны составило 3.4 эВ. Этот результат находится в хорошем соответствии с результатами эксперимента [6].

Для исследования анизотропии оптических свойств кристалла были рассмотрены продольная и поперечная (относительно оптической оси) компоненты тензора диэлектрической функции. Результаты

сравнения свидетельствуют об оптической изотропии кристалла В12Р2, что согласуется с выводами [4].

На рисунке 1 представлены результаты сравнения расчетного и экспериментального спектров EELS. Расчетное положение пика объемного плазмона, 22.7 эВ, находится в хорошем соответствии с экспериментальным, 22.6 эВ. Вычисленная форма пика так же находится в разумном соответствии с экспериментом: ширина расчетного пика на полувысоте составила 6.1 эВ, в то время как ширина экспериментального 7.1 эВ. Вероятная причина расхождения теории с экспериментом заключается как в приближенном учете корреляции электронов, так и в несовершенстве кристалла.



Рис. .1. Сравнение вычисленного спектра EELS с экспериментом

Расчет не предсказывает наличия пика вблизи 5.2 эВ, наблюдаемого на экспериментальном спектре. Положение пика смещено в красную область спектра относительно расчетного положения нуля действительной части диэлектрической функции, 7.75 эВ. В точке же 5.2 эВ действительная часть диэлектрической функции не мала. Мнимая часть диэлектрической функции в этой точке так же не имеет максимумов, которые могли бы повлиять на спектр. Вероятно, появление пика связано с присутствием в кристалле примесей.

Так же, на расчетном спектре отсутствует наблюдаемая в эксперименте широкая полоса неупругого рассеяния электронов, имеющая максимум в точке 45.2 эВ. Вероятно, появление указанной полосы обусловлено многократным рассеянием электронов на плазмонах что не может быть учтено в рамках выбранной модели.

Выводы

Ab initio изучена зонная структура и оптические свойства кристаллов B12P2. Установлено, что B12P2 – непрямозонный полупроводник с шириной щели 3.3 эВ. Анализ анизотропии диэлектрической функции свидетельствует о том, что кристалл оптически изотропен. Сравнение теоретического спектра EELS с экспериментальным позволяет судить о разумном соответствии теории и эксперимента: расчет с высокой точностью предсказывает положение пика объемного плазмона, 22.6 эВ, и удовлетворительно описывает его форму. Наблюдавшийся в экспериментальном спектре пик с максимумом в точке 5.2 эВ не был предсказан теорией, что может быть обусловлено наличием дефектов в реальном кристалле.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Aselage TL, Tallant DR, Emin D. // Phys Rev B. 1997, 56(6):3122.
- 2. Werheit H, Kuhlmann U, Shirai K, Kumashiro Y. // J Alloys Compd. 1996, 233(1–2):121.
- 3. Ovsyannikov SV, Polian A, Munsch P, et. al. // Phys Rev B. 2010, 81(14):140103.
- 4. Reshetniak VV, Mavrin BN, Edgar JH, Whiteley CE, Medvedev VV. // J Phys Chem Solids. 2017, 110:248.
- 5. Huber SP, Gullikson E, Frye CD, et al. // Chem. Mater. 2016, 28(22):8415.
- 6. Slack GA, McNelly TF, Taft EA. // J Phys Chem Solids. 1983, 44(10):1009.
- 7. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. // J Phys Condens Matter. 2009, 21(39):395502.
- 8. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. // Phys Rev Lett. 1996, 77(18):3865.
- 9. Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J. // Phys Rev B. 1998, 58(7):3641.
- 10. Monkhorst HJ, Pack JD. // Phys Rev B. 1976, 13(12):5188.
- 11. Marini A, Hogan C, Grüning M, Varsano D. // Comput Phys Commun. 2009, 180(8):1392.
- 12. Timrov I, Vast N, Gebauer R, Baroni S. // Phys Rev B. 2013, 88(6):64301.
- 13. Timrov I, Vast N, Gebauer R, Baroni S. // Comput Phys Commun. 2015, 196:460.

ТЕРМОМЕТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ГИПЕРТЕРМИИ БИООБЪЕКТОВ

THERMOMETRY USING NANOCRYSTALS DOPED WITH RARE-EARTH IONS FOR CONTROLLED HYPERTHERMIA OF BIOLOGICAL OBJECTS

Романишкин И.Д., Бурмистров И.А., Поминова Д.В., Калдве К., Силдос И., Ванецев А.С., Орловская Е.О., Орловский Ю.В., Лощенов В.Б., Рябова А.В.

Romanishkin I.D., Burmistrov I.A., Pominova D.V., Kaldvee K., Sildos I., Vanetsev A.S., Orlovskaya E.O., Orlovskii Yu.V., Loschenov V.B., Ryabova A.V.

Россия, Институт Общей Физики им А.М.Прохорова РАН, igor.romanishkin@gmail.com

Разработана методика бесконтактного измерения температуры кристаллических наночастиц, допированных редкоземельными ионами неодима, на основе их спектрально-люминесцентных свойств. Данная методика необходима для контроля за равномерностью нагрева во время локальной лазерной гипертермии биообъектов, с использованием термоагентов. В качестве термоагентов могут выступать кристаллические нанокомпозиты, допированные, кроме ионов неодима, ионами диспрозия, или плазмонными наночастицами.

A method for contactless measurement of the temperature of crystalline nanoparticles doped with rareearth neodymium ions on the basis of their spectral-luminescent properties has been developed. This technique is necessary to control the uniformity of heating during local laser hyperthermia of bioobjects, using thermal agents. Crystalline nanocomposite particles doped with, in addition to neodymium ions, dysprosium ions, or plasmon nanoparticles, can be used as thermal agents.

В настоящий момент известно несколько вариантов метода гипертермии как лечения онкологических заболеваний. Использование системной и регионарной гипертермии способствует увеличению эффективности методов радиотерапии и химиотерапии. Метод локальной лазерной гипертермии может использоваться самостоятельно, оказывать непосредственное воздействие на индивидуальные опухолевые клетки и органеллы. Главной сложностью является собственно локализация теплового воздействия на зону опухолевых клеток, что почти недостижимо при использовании только фокусированного лазерного излучения или электромагнитного облучения без дополнительных термо-агентов. До сих пор метод локальной лазерной гипертермии так и не был внедрен в клиническую практику из-за сложности контроля равномерного объемного прогрева опухоли, нехватки технического решения, позволяющего проводить процедуру гипертермии автоматически без сложных расчетов температурных полей и привлечения сопровождения высококвалифицированного технического персонала. В настоящей работе предложена методика измерения

температуры локального разогрева за счет анализа спектров люминесценции разрабатываемых композитных наночастиц, полученных методом диффузного рассеяния света от биоткани.

В работе были использованы наночастицы «золотое ядро / оболочка из кристаллического фосфата, допированного Dy³⁺» и «кристаллическое фторидное ядро, допированное Nd³⁺ / оболочка из кристаллического фосфата, допированного Dy³⁺» (HЧ Au@DyPO₄ и LaF₃:Nd(1%)@DyPO₄), полученные методом со-осаждения в водных растворах с последующей гидротермально-микроволновой обработкой. Выбор фосфатной матрицы был сделан исходя из большого сечения поглощения для электронного перехода Dy³⁺ ⁶F_{5/2}—⁶H_{15/2} с одной стороны и относительной биоинертностью с другой. Фторидная матрица для допирования Nd³⁺ была выбрана из-за малой энергии фононного спектра, что способствует большей интенсивности люминесценции для электронного перехода Nd^{3+ 4}F_{3/2}—⁴I_{9/2}.

Проведены исследования нагрева водных коллоидов Au@DyPO₄ с золотым ядром разной формы. Однако, полученные с помощью термочувствительной ИК камеры (JADE MWIR SC7300M, CEDIP, Франция) зависимости характеризуют среднюю температуру нагрева среды, но не отражают температуру локального нагрева самих НЧ. Поэтому была проведена серия экспериментов и разработана методика бесконтактного спектроскопического определения температуры нагрева НЧ, содержащих Nd³⁺, с использованием спектрометра StellarNet Raman-HR-TEC.

Были получены спектры люминесценции H4 LaF₃:Nd(1%)@DyPO₄ в области 800-1000 нм при возбуждении лазером 805 нм (уровень ${}^{4}F_{5/2}$ Nd³⁺) при разных значениях температуры коллоида, фиксированной термостатом. Разработан алгоритм, позволяющий рассчитать температурную чувствительность *S* по отношению общей интенсивности пиков люминесценции к наиболее интенсивному пику. Рассчитанное значение *S* достигало 0,0025 - 0,003 °C⁻¹ с R^{2} = 0.9.

Локальный нагрев H4 LaF₃:Nd(1%)@DyPO₄, вычисленный из спектральных данных, сопоставляли с параллельным измерением ИК термокамерой. Получены зависимости повышения температуры в результате 5 минутного облучения при различной плотности мощности лазером 805 нм. Исходя из вычислений по спектральным данным, температура H4 в результате лазерного нагрева поднимается на 45 градусов при 5 минутном облучении лазером 805 нм с плотностью мощности 2 Вт/см², при этом ИК термокамера регистрирует нагрев объема коллоида всего лишь на 9 градусов, что объясняется локализацией тепла вокруг H4.

Ранее нами было продемонстрирована применимость нанокристаллов фосфатов, допированных Dy³⁺, для получения температур, пригодных для гипертермии при их возбуждении излучением ближнего ИК спектрального диапазона. [1] Покрытие таких НЧ слоем, содержащим ионы Nd³⁺, дает возможность оценивать концентрацию накопления НЧ в биологических объектах по интенсивности люминесценции, а также температуру нагрева НЧ и их окружения по изменению спектрально-люминесцентных свойств ионов Nd³⁺. Сравнивая результаты, полученные с помощью ИК термокамеры и с помощью спектроскопической методики, можно сделать вывод, что значения температуры, полученные с помощью ИК термокамеры, значительно занижены и могут быть использованы только для оценки температуры нагрева среды в целом. Спектроскопическая методика позволяет оценить непосредственную температуру нагрева НЧ и их ближайшего микроокружения.

Работа была поддержана Минобрнауки РФ: RFMEFI61615X0064.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Y.V. Orlovskii, A.S. Vanetsev, I.D. Romanishkin, A.V. Ryabova, K.K. Pukhov, A.E. Baranchikov, E.V. Samsonova, K. Keevend, I. Sildos, and V.B. Loschenov. Laser heating of the Y1-xDyxPO4 nanocrystals. // Optical Materials Express Vol. 5, Issue 5, pp. 1230-1239 (2015) https://doi.org/10.1364/OME.5.001230

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ФОРМОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

THE CREATION OF A HIGHLY POROUS MATERIAL BY AN ULTRADISPERSED POWDERS MOLDING OF COBALT AND NICKEL

Рубцов Н.М., Шустов В.С.

Rubtsov N.M., Shustov V.S.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка e-mail:_Nemo_73@mail.ru

Методами порошковой металлургии были получены пористые материалы на основе ультрадисперсных порошков никеля и кобальта. Проведено исследование влияния соотношения порошков в исходной смеси и нагрузки при прессовании на характеристики пористой структуры получаемого материала. Объем пор составил более 68% от общего объема полученного материала. Определены размеры пор в полученных материалах. Методом электронной сканирующей микроскопии исследована пористая микроструктура материалов.

Porous materials based on nickel and cobalt powders were obtained by powder metallurgy methods. The influence of the ratio of powders and pressures on the characteristics of a porous structure is investigated. The volume of pores was more than 68% of the total volume of the material obtained. The pore sizes in the obtained materials are determined. A porous microstructure was studied using an electronic scanning microscope.

Проблема формирования материалов с высокопористыми структурами методами порошковой металлургии остается на сегодняшний день фундаментальной и малоизученной. При этом несомненный практический интерес заключается в решении задачи регулирования таких характеристик пористой структуры у получаемых материалов, как размер, форма и объемная доля пор. Именно они зачастую обеспечивают свойства функциональных материалов, которые позволяют применять их в самых различных областях.

В работе проведено исследование формирования пористой структуры в металлических материалах, полученных воздействием одностороннего и всестороннего сжатия на смеси высокодисперсных порошков кобальта и никеля и последующей термической обработкой спрессованного материала.

Прессование смесей с различным соотношением порошков никеля и кобальта проводилось на гидравлическом и гидростатическом прессах. С целью повышения объёмной доли пор в синтезируемых материалах к металлическим порошкам примешивалось порообразующее вещество. После прессования для извлечения из объема прессовок порообразователя и обеспечения механической прочности проводилось их спекание в потоке водорода при температуре 700 °C в течение двух часов.

Было исследовано влияние соотношения никеля и кобальта на значения размера пор и пористости. Для этого были приготовлены смеси порошков никеля и кобальта с различным их содержанием (таблица 1). Давление при одностороннем прессовании всех образцов составляло 400 МПа. Относительное значение объёма открытых пор в малой степени зависит от соотношения порошков никеля и кобальта в прессовке, однако наблюдается уменьшение величины открытой пористости с 73,8 до 71,3 % с увеличением содержания порошка никеля от 0 до 75 % масс. и резкое её уменьшение до 66,4 % в образце, полученном из порошка никеля без добавления порошка кобальта. С увеличением содержания порошков никеля в прессовках наблюдается уменьшение размера пор.

	N₂	Отношение массы порошка никеля к массе порошка кобальта	Размер пор, мкм	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
[1	0:1	12	73,8	0,7
	2	1:3	10	73,7	0,1
	3	1:1	10	72,8	0,2
	4	3:1	7	71,3	0,3
Ì	5	1:0	8	66,4	2,0

Таблица 1. Исходный состав и характеристики пористой структуры спеченного материала.

Также для определения влияния условий прессования на конечные характеристики образцов, такие как значения пористости и величины пор, был проведен ряд экспериментов с варьированием нагрузки при одностороннем прессовании смеси порошков с соотношением 50 % масс. никеля и 50 % масс. кобальта. Результаты представлены в таблице 2. Прессование при давлении 50 МПа не обеспечивало достаточной прочностью при заданном режиме спекания. В результате гидростатического прессования значение относительной плотности спеченного материала оказалось выше по сравнению с результатом одностороннего прессования в 1,22 раза.

N₂	Давление при	Размер пор,	Открытая	Закрытая
	прессовании, МПа	МКМ	пористость, %	пористость, %
1	100	10	77,6	0,7
2	200	8	74,9	0,8
3	400	8	73,0	0,3
4	200, гидростат	7	70,1	0,3

Таблица 2. Условия прессования и характеристики пористой структуры спеченного материала.

Можно отметить снижение значений открытой пористости с ростом величины нагрузки при прессовании, что является вполне естесственным явлением. При этом изменение давления прессования в пределах от 100 до 400 МПа не оказало значительного влияния на значения закрытой пористости, которые в то же время не превышают 1% от общей пористости.

С увеличением давления прессования наблюдается незначительное уменьшение величины пор, определяемых по ГОСТ 26849-86.

Была проведена растровая электронная микроскопия полученных материалов. На рис. 1 и рис. 2 представлены полученные на микроскопе фотографии объема образцов с равным исходным содержанием порошков никеля и кобальта, но полученных при прессовании при различных нагрузках. Пористая структура обоих материалов имеет схожие внешние признаки, однако можно отметить, что в образце, полученном при прессовании при давлении 400 МПа, преобладает количество пор меньшего объема, наблюдается более плотное заполнение пространства материалом. Это подтверждается результатами определения пористости образцов.



Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-00867.

МОДИФИКАЦИЯ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА (AL-(22-24 BEC.%SI)). СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА

MODIFICATION OF HYPERETECTIC SILUMIN (AL-(22-24 WT.%SI). STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION

Рыгина М.Е.^{1,2}, Иванов Ю.Ф.^{1,2}, Петрикова Е.А.¹, Тересов А.Д.¹, Шугуров В.В.¹ Rygina M.E.¹², Ivanov Yu.F.¹², Petrikova E.A.¹, Teresov A.D.¹, Shugurov V.V.¹ *1 - Россия, Институт сильноточной электроники СО РАН*

2 - Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

L-7755me@mail.ru

Аннотация. В данном исследование описывается модификация заэвтектического силумина ионноэлектронно-плазменным методом. В ходе исследования формируется система «пленка (ZrTiCu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка», которая на втором этапе облучается электронным пучком. Выявлено увеличение твердости и износостойкости модифицированного материала по сравнению с исходным. Разрабатываемый метод может быть использован для увеличения срока службы поршней двигателей, подшипников и других пар трения.

Annotation. In this study, a modification by the ion-electron-plasma method of the hypereutectic silumin is described. In the course of the investigation a "film-substrate" system ZrTiCu / (Al- (22-24 wt% Si)) is formed, then this system is subsecondly irradiated by an electron beam. Increasing of hardness and wear resistance were revealed in comparison with the initial one. The developed method can be used to increase the service life of engine pistons, bearings and other friction pairs.

Современные высокотехнологичные разработки в авиа- и космостроении требуют новых материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками и высокой продолжительностью работы. Алюминий - легкий, коррозионностойкий металл, обладающий низкой твердостью. Силумины - сплав алюминия с кремнием, нивелируют недостатки чистого алюминия. Твердость и износостойкость образцов силумина напрямую зависит от процентного содержания кремния в сплаве [1].

Целью настоящих исследований является разработка электронно-ионно-плазменного метода повышения износостойкости силуминов заэвтектического состава. В качестве материала исследования использованы образцы заэвтектического силумина с концентрацией кремния (22-24 вес.%). Форма образцов – цилиндр высотой 5 мм, диаметром 30 мм.

Структура силумина заэвтектического состава в исходном (литом) состоянии характеризуется наличием включений первичного кремния преимущественно пластинчатой формы; продольные размеры включений достигают 100 мкм (Рис. 1). Наряду с пластинами кремния выявляются включения интерметаллидных фаз (Рис. 1, (б), частицы интерметаллидов указаны стрелками). Явным недостатком заэвтектического силумина в литом состоянии является наличие пор микронных и субмикронных размеров.

Модифицирование силумина осуществляли следующим образом. На первом этапе на полированную поверхность образцов напыляли пленку сплава состава Zr-5%Ti-5%Cu. Систему «пленка (Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» формировали ионно-плазменным методом при электродуговом распылении катода состава Zr-5%Ti-5%Cu на установке «TPИО» (ИСЭ СО РАН) [2]. Толщина пленки 1 мкм. На втором этапе систему «пленка (Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком в среде остаточного газа (Аргон). Обработку материала электронным пучком осуществляли на установке «COЛО» (ИСЭ СО РАН) [3, 4]. Режимы облучения: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см², частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, длительность воздействия пучка электронов 200 мкс, число импульсов воздействия 20.



Рис. 1 - Структура заэвтектического силумина в литом состоянии: а) - оптическая микроскопия, б) изображение, полученное методами сканирующей электронной микроскопии

Выполненные исследования показали, что покрытие напыляемого сплава характеризуется наличием микрокапель, состоящих преимущественно из атомов циркония (Рис. 2).



Рис. 2 - Энергодисперсионный анализ системы «пленка- (Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка». Энергетические спектры получены с капли, указанной на (а) стрелкой

Облучение системы «пленка- (Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» интенсивным импульсным пучком с указанными выше параметрами приводит к плавлению поверхностного слоя. Анализ структуры поперечных шлифов облученного образца показал, что в результате высокоскоростной обработки (скорость нагрева и охлаждения достигают значений (10⁵-10⁶) К/с [2]) формируется протяженный поверхностный слой толщиной (100-150) мкм с квазиоднородной структурой (Рис. 3). Протяженные включения кремния и интерметаллидов отсутствуют, что указывает на их растворение. Размеры кристаллитов сформировавшейся в условиях сверхвысоких скоростей охлаждения структуры изменяются в пределах 1-5 мкм (Рис. 3, б). Очевидно, что данный слой сформировался в результате высокоскоростного плавления и последующей высокоскоростной кристаллизации материала. Следовательно, можно говорить о жидкофазном легировании поверхностного слоя силумина элементами напыленной пленки.

Выполнены исследования механических (микротвердость, прибор ПМТ-3) и трибологических (износостойкость в условиях сухого трения, прибор TRIBOtester) свойств модифицированного силумина. Установлено, что в результате обработки системы «пленка (Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком в режиме высокоскоростного плавления в поверхностном слое силумина заэвтектического состава формируется поверхностный сплав, обладающий нано- субмикромикрокристаллической многофазной структурой, характеризующейся высокими значениями износостойкости, более чем в 2 раза превышающими износостойкость заэвтектического силумина в литом состоянии, и твердости, в ≈4 раза превосходящей твердость силумина исходного состояния.



Рис. 3 – Структура поперечного сечения образца заэвтектического силумина, подвергнутого поверхностному легированию путем облучения системы «пленка (Zr-Ti-Cu) / (Al-Si) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком. Сканирующая электронная микроскопия

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что при электродуговом распылении катода состава Zr-5%Ti-5%Cu на поверхности силумина формируется пленка, представленная элементами распыляемого катода. Пленка содержит большое количество микрокапель, обогащенных атомами циркония. Выявлены режимы облучения системы «пленка / подложка» интенсивным импульсным электронным пучком, позволяющие вплавлять пленку в подложку, либо растворять пленку в поверхностном слое подложки. Установлено, что в результате обработки системы «пленка ((Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком в поверхностном слое силумина заэвтектического состава сформируется поверхностный сплав, обладающий наносубмикромикрокристаллической многофазной структурой, характеризующийся высокими значениями износостойкости, кратно превышающими износостойкость заэвтектического силумина в литом состоянии.

Работы выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №16-58-00075-Бел_а). Авторы выражают благодарность профессору А.П. Ласковневу (ФТИ НАН Беларусь) и профессору В.В. Углову (БГУ, Минск, Беларусь) за любезно предоставленные образцы заэвтектического силумина.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов М.: МИСИС, 2008. 282 с.
- 2. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / Под общей редакцией Н.Н. Коваля, Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 312 с.
- 3. Коваль, Н. Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. -2008. Т. 51. № 5. С. 60-70.
- 4. Эволюция структуры стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Под общей редакцией Н.Н. Коваля, Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 304 с.

ΦΟΡΜИΡΟΒΑΗΜΕ ΗΑΗΟΚΡИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК TIO₂ C ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА FORMATION OF NANOCRYSTALLINE TIO₂ FILMS USING LASER ANNEALING

Саенко А.В., Малюков С.П,

Sayenko A.V., Malyukov S.P.

Россия, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, e-mail: sayenkoav@gmail.com

Нанокристаллические пленки TiO₂ широко используются в качестве прозрачного слоя n-типа проводимости в перовскитовых солнечных элементах. Пленки TiO₂ формировались на поверхности FTOстеклянных подложек методом центрифугирования с последующим лазерным отжигом излучением с длиной волны 1064 нм. Проведено исследование влияния мощности лазерного отжига на размер зерна в пленке TiO2. Установлено, что диаметр зерна в полученных пленках TiO2 составляет порядка 17-64 нм при мощности лазерного отжига 30-70 Вт. Оптимизация морфологии нанокристаллической пленки TiO2 может способствовать повышению коэффициента полезного действия перовскитовых солнечных элементов.

Nanocrystalline TiO2 films are widely used as a transparent layer of n-type conductivity in perovskite solar cells. TiO2 films were formed on the FTO glass substrates surface by spin-coating followed by laser annealing with wavelength radiation of 1064 nm. The influence of the laser annealing power on the grain size in the TiO2 film was studied. It was found that the grain diameter in the TiO2 films obtained is about 17-64 nm with laser annealing power of 30-70 W. Optimization of the nanocrystalline TiO2 film morphology can contribute to increase the perovskite solar cells efficiency.

В настоящее время интенсивно исследуются нанокристаллические пленки диоксида титана (TiO₂), что связано большим потенциалом данного материала в области солнечной энергетики, фотокатализа и т.д. Планарные (сплошные) пленки TiO₂ широко используются в качестве прозрачного материала n-типа проводимости и дырочного блокирующего слоя в перовскитовых солнечных элементах. Данные элементы являются наиболее исследуемыми и перспективными благодаря простой технологии изготовления и стремительному увеличению коэффициента полезного действия (КПД) от 3,8 % до 20,1 %. Существенным для перовскитовых солнечных элементых элементов является формирование сплошной пленки TiO₂ с низким уровнем пор (трещин) нанометрового размера, что способствует снижению рекомбинационных потерь и повышению КПД солнечного элемента.

В данной работе представлен метод формирования нанокристаллической пленки TiO₂ для применения

в перовскитовых солнечных элементах, включающий центрифугирование прекурсора TiO₂ с последующим лазерным отжигом излучением с длиной волны 1064 нм. Проведено исследование влияния мощности излучения лазерного отжига на морфологические свойства пленок TiO₂, в частности размер зерна.

Пленки TiO₂ формировались на стеклянных подложках, предварительно покрытых оксидом олова с фтором (FTO, Sigma-Aldrich), центрифугированием (установка SpinNXG-P1) 0,15 M раствора титана диизопропоксид бис(ацетилацетонат) (Sigma-Aldrich) в этаноле со скоростью 3000 об/мин. в течение 30 сек. Затем пленки TiO₂ сушились в термошкафу (ШС-80-01 СПУ) при 120 °C в течении 5 мин. и подвергались лазерному отжигу для их кристаллизации. Лазерный отжиг осуществлялся с помощью системы LIMO 100-532/1064, включающей высокомощный инфракрасный лазер с длиной волны 1064 нм (Nd:YAG лазер, 110 Вт), двухкоординатный сканер, нагревательный элемент и управляющий компьютер. Пленки TiO₂ подвергались лазерному отжигу при мощности излучения 30-70 Вт и времени воздействия 60-90 сек., что соответствует температуре на их поверхности 400-550 °C. Для предотвращения термического удара и растрескивания во время лазерного отжига стеклянная подложка с пленкой TiO₂ предварительно нагревалась до 250-300 °C. Толщина полученных пленок TiO₂ находилась в пределах 90-110 нм.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок TiO₂ в зависимости от мощности лазерного отжига (30-70 Вт).



Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок TiO₂: a) 30 Вт, б) 70 Вт.

В результате исследований получено, что увеличение мощности лазерного излучения приводит к укрупнению размера зерна в пленке TiO₂. Так при мощности 30 Вт средний размер зерна составляет 17 нм, при 50 Вт – 23 нм, а при 70 Вт – 64 нм. При мощности 70 Вт наблюдается значительный рост размера зерна и усиление рельефности предположительно за счет коалесценции.

На рис. 2 представлен спектр пропускания пленки TiO₂ на FTO-стеклянной подложке, полученной центрифугированием со скоростью 3000 об/мин. и мощностью лазерного отжига 50 Вт. Средний коэффициент пропускания составил около 85 % в видимой и ближней инфракрасной области спектра с границей поглощения около 350 нм. Резкая граница оптического поглощения показывает высокое качество пленки TiO₂. Кроме того, относительно высокое пропускание пленки TiO₂ указывает на низкую шероховатость поверхности и хорошую однородность.



Рис. 2. Спектр пропускания пленки TiO₂ на FTO-стеклянной подложке

Таким образом, в работе представлен метод формирования нанокристаллической пленки TiO2 с использованием центрифугирования и инфракрасного лазерного отжига для применения в перовскитовых солнечных элементах. Установлено, что диаметр зерна в полученных пленках TiO2 составляет в среднем 17-64 нм при мощности лазерного отжига 30-70 Вт. Лазерный отжиг способствует улучшению степени кристалличности, более низкой шероховатости поверхности, большему размеру зерна и лучшей однородности. Кроме того лазерный отжиг приводит к значительному снижению времени (до нескольких минут) и более низкой температуре подложки (250-300 °C) для кристаллизации пленки TiO2 по сравнению с обычным отжигом в муфельной печи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол_а.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ ПЕРОВСКИТА ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ FORMATION OF PEROVSKITE FILM BY PULSED LASER ANNEALING

Саенко А.В., Малюков С.П., Бондарчук Д.А,

Sayenko A.V., Malyukov S.P., Bondarchuk D.A. Россия, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, e-mail: avsaenko@sfedu.ru

Проведены экспериментальные исследования лазерного отжига прекурсора пленки перовскита CH3NH3Pbl3 с использованием импульсного излучения Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм. Лазерный отжиг использовался для получения плотнозернистой кристаллической пленки перовскита с однородной морфологией, которая может способствовать улучшению характеристик перовскитовых солнечных элементов. Проведенные исследования показали, что использование наносекундных импульсов лазерного излучения может приводить к образованию кристаллической пленки перовскита с однородной. Получено, что размер кристаллических зерен пленки перовскита изменяется от плотности энергии лазерного излучения в диапазоне от 110 до 490 нм.

Experimental studies laser annealing of a precursor perovskite film CH3NH3PbI3 using pulsed Nd:YAG laser radiation with a wavelength of 1064 nm were carried out. Laser annealing was used to obtain a dense-grained crystalline perovskite film with a homogeneous morphology that can improve the characteristics of perovskite solar cells. Studies have shown that the use of nanosecond pulses of laser radiation can lead to the formation of a crystalline perovskite film with a homogeneous morphology. It is obtained that the size of the crystalline grains of the perovskite film varies from the energy density of the laser radiation in the range from 110 to 490 nm.

Солнечные элементы на основе перовскитов являются наиболее перспективными и широко исследуемыми благодаря простой технологии изготовления и коэффициенту полезного действия (КПД) порядка 22 %. В качестве основного фактора, влияющего на характеристики данных солнечных элементов, может выступать морфология металлоорганического перовскита CH3NH3PbI3, поскольку она влияет на поглощение света и перенос носителей заряда.

Интерес к использованию лазерного отжига для кристаллизации полупроводниковых слоев обусловлен возможностью улучшения их электрофизические и структурные свойства, а также характеристик устройств на их основе. Использование инфракрасного лазерного излучения для отжига пленки CH3NH3PbI3 (толщина 300-700 нм) имеет существенное значение, поскольку при аналогичном лазерном отжиге излучением ультрафиолетовой или видимой области длин волн происходит интенсивное поглощение излучения в очень тонком (10-100 нм) приповерхностном слое перовскита из-за высоких значений коэффициентов поглощения (105 – 106 см-1) для данных длин волн. Поверхностная температура поднимается значительно выше точки разложения органических компонентов пленки СНЗNH3PbI3 (120-140 оС), тогда как распределение температуры с глубиной уменьшается достаточно быстро для достижения окружающей температуры на глубине менее 200 нм. Кроме того, ультрафиолетовое излучение может воздействовать на прозрачные проводящие оксиды, такие как оксиды индия-олова (ITO) или оксид олова легированный фтором (FTO), а также быть результатом изменения адгезии пленок и чрезмерному выделению тепла. В свою очередь, в инфракрасной области, где поглощение перовскита значительно слабее, большая глубина проникновения лазерного излучения может приводить к необходимой температуре на поверхности и более равномерному её распределению по толщине пленки. Следовательно, для выполнения кристаллизации относительно большой толщины пленки перовскита использование длины волны 1064 нм может быть оптимальным выбором.

В данной работе проведены экспериментальные исследования лазерного отжига прекурсора пленки перовскита CH3NH3PbI3 для осуществления его быстрой кристаллизации и получения плотнозернистых слоев с однородной морфологией.

Пленки перовскита (CH3NH3PbI3) наносились на TiO2/FTO/стеклянные подложки центрифугированием (установка SpinNXG-P1) раствора прекурсора, состоящего из 1,25 М йодида метиламмония (CH3CN3I) и 1,25 М йодида свинца (PbI2) в растворителе диметилформамиде, при 6000 об/мин. в течение 30-40 сек. В процессе отжига прозрачная пленка прекурсора перовскита приобретает темный цвет, что соответствует переходу прекурсорной (слабокристаллической) пленки в кристаллическую структуру перовскита.

Экспериментальные исследования лазерного отжига проводились с использованием импульсного Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм на установке LIMO 100-532/1064-U (рис. 1). Структура облучалась через гомогенизатор в сочетании с соответствующей квадратной маской, обеспечивающей однородный профиль лазерного излучения. В процессе отжига лазерный луч достигал маски со стороной квадратного отверстия 10 мм и фокусировался F-Theta линзой (фокусное расстояние 100 мм) в довольно однородное квадратное пятно с длиной стороны 2 мм. Для осуществления равномерного отжига достаточно больших областей использовался сканер Scanlab, позволяющий программируемо перемещать лазерный луч по поверхности структуры в необходимое положение.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки лазерного отжига

В процессе лазерного отжига зародыши зерен в пленке прекурсора перовскита поглощают излучение и превращают его в тепловую энергию, приводящую к быстрому испарению растворителя. Реакция между Pbl2 и CH3NH3I происходит довольно быстро, поэтому зародыши зерен в пленке прекурсора самоорганизуются с образованием фазы перовскита CH3NH3Pbl3.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности пленок перовскита на TiO2/FTO/стеклянной подложке при плотности энергии лазерного отжига 50 мДж/см2 и 140 мДж/см2.



Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок перовскита при различной плотности энергии лазерного отжига: а) 50 мДж/см2, б) 140 мДж/см2

На рис. 2, а представлена морфология поверхности пленки перовскита при лазерном отжиге 50 мДж/см2, где размер зерен составляет порядка 110 нм. Межзеренные границы являются нечеткими и большая часть области поверхности размыта, что соответствует недостаточной плотности энергии для полной кристаллизации пленки прекурсора. При плотности мощности 140 мДж/см2 возрастает температура в пленке прекурсора и улучшается её кристаллизация, приводя к более однородной плотнозернистой морфологии (рис. 2, б). Межзеренные границы наблюдаются более четко с возрастанием размера зерен до 490 нм.

Таким образом, более высокая температура отжига приводит к образованию больших кристаллических зерен перовскита и меньшего количества межзеренных границ. Преимуществами большего размера зерен могут являться снижение захвата ловушками и рекомбинации носителей заряда, улучшение ориентации зерен в пленке и эффективности собирания носителей заряда, уменьшение межзеренных границ и повышение внутренней стабильности пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол_а.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ БЕЗЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS OF GOLD NANORODS SEEDLESS SYNTHESIS

H.A. Салаватов^{1, 2} О.В. Дементьева¹, А.И. Михайличенко², В.М. Рудой¹ NA. Salavatov^{1,2} O.V. Dement'eva¹ A.I. Michailichenko² V.M. Rudoy¹

1 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, gop--nick@yandex.ru

2 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, 9

Проведен систематический анализ особенностей процесса беззатравочного синтеза золотых наностержней (ЗНСт). Установлены ключевые факторы, влияющие на структурно-морфологические и оптические характеристики ЗНСт и их выход. Показано, что положение максимума продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса в соответствии с теорией линейно зависит от осевого отношения ЗНСт. Продемонстрирована возможность формирования на ЗНСт SiO2-оболочки с использованием нетрадиционного прекурсора — γ -меркаптопропилтриметоксисилана.

A systematic analysis of the main features of the gold nanorods (GNRs) seedless synthesis is performed. The key factors influencing the structure, morphology and optical characteristics as well as the yield of GNRs are determined. It is shown that the position of longitudinal localized surface plasmon resonance is linear function of the GNR aspect ratio. The possibility of the SiO2 shell formation on GNR surface is demonstrated using novel precursor, γ -mercaptopropyltrimethoxysilane.

Золотые наностержни (ЗНСт) представляют существенный интерес с точки зрения решения различных задач наноплазмоники [1]. Это связано с возможностью тонкой настройки положения продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) наностержней на заданную длину волны в ближней ИК-области путем изменения их осевого отношения. Наиболее часто используемый способ получения ЗНСт заключается в предварительном синтезе затравочных частиц Au и их доращивании в «мягких темплатах» — мицеллах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) [2]. Основным недостатком этого способа является его высокая чувствительность к чистоте используемых реагентов (в первую очередь — ЦТАБ) [3]. Кроме того, выход ЗНСт сильно зависит от pH среды, «возраста» затравочных частиц и других условий синтеза.

В последнее время появились публикации, посвященные альтернативному подходу – так называемому беззатравочному синтезу ЗНСт, основанному на формировании затравочных наночастиц непосредственно в реакционной системе [4].

Нами систематически исследован процесс беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ЦТАБ с использованием в качестве восстановителя гидрохинона (ГХ).

Проанализировано влияние каждого из компонентов реакционной системы на величину выхода ЗНСт и их плазмонные характеристики.

Установлено, что ключевыми факторами, влияющими на осевое отношение ЗНСт (т.е. положение их продольного ЛППР), степень полидисперсности и выход ЗНСт, являются концентрация и степень чистоты AgNO3. ПЭМ-изображения и спектры полученных золей ЗНСт представлены на рис. 1 и 2. Видно, что увеличение содержания AgNO3 в реакционной системе от 0.07 до 0.18 мМ приводит к увеличению осевого отношения ЗНСт и, как следствие, к батохромному сдвигу ЛППР.

Оптимальным с точки зрения выхода и «качества» ЗНСт является диапазон концентраций AgNO3 0.13—0.18 мМ.

Варьирование содержания ГХ и NaBH4 также позволяет регулировать положение максимума ЛППР в широких пределах, однако в меньшей степени сказывается на распределении по размерам и выходе ЗНСт.

Определены параметры синтеза, обеспечивающие максимально высокий выход ЗНСт с требуемыми

геометрическими и оптическими характеристиками. Продемонстрирована возможность масштабирования синтеза до объема реакционной смеси 275 мл без ухудшения свойств получаемых ЗНСт.



Рис. 1. ПЭМВР-изображения ЗНСт, полученных при содержании AgNO₃, равном 0.07 мМ (слева), 0.13 мМ (по центру) и 0.18 мМ (справа). Концентрации других компонентов в реакционной системе: ЦТАБ – 0.1 М, HAuCl₄ – 0.4 мМ, ГХ – 5.1 мМ, NaBH₄ – 0.018 мМ.



Рис. 2. Спектры ЗНСт, полученных при варьировании содержания AgNO₃. Концентрации других компонентов в реакционной системе: ЦТАБ – 0.1 М, НАиСl₄ – 0.4 мМ, ГХ – 5.1 мМ, NaBH₄ – 0.018 мМ.

Полученная на основе массива экспериментальных данных зависимость положения максимума продольного ЛППР наностержней от их осевого отношения (рис. 3) является линейной в соответствии с предсказаниями теории Ми—Ганса [5].



Рис. 3. Линейная аппроксимация положения максимума продольного ЛППР от осевого отношения (AR).

Продемонстрирована возможность формирования на поверхности синтезированных ЗНСт SiO2оболочки заданной толщины с использованием нетрадиционного прекурсора — γмеркаптопропилтриметоксисилана.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 1.8П).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials / Ed. by Zayats A.V., Maier S., Hoboken, Wiley and Science Wise Publ., 2013.
- 2. S.E. Lohse, C.J. Murphy // Chem. Mater., 2013, vol. 25, p. 1250.
- 3. D.K. Smith, B.A. Korgel // Langmuir, 2008, vol. 24, p. 644.
- 4. L. Zhang, K. Xia, Z. Lu, G. Li, J. Chen, Y. Deng, S. Li, F. Zhou, N. He // Chem. Mater., 2014, vol. 26, p. 1794.
- C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.

OPTICAL ABSORPTION AND URBACH ENERGY OF (TLGASE₂)_{1-x}(TLINS₂)_x SOLID SOLUTION

Salmanov F.T., Mikayilova A.J., Aliyeva N.A., Orujova A.A., Yusifov M.Y. Institute of Radiation Problems of ANAS, B. Vahabzadeh str. 9, Az 1143, Baku

TllnS₂ crystal which belongs to the family of $A^{III}B^{III}C_2^{IV}$ compound crystallizes in monoclinic system and TllnSe₂ from the same group crystallizes in tetragonal system and lattice periods for TllnSe₂ are as a=b= 8,075Å, c=6,847 Å and for TllnS₂ a=b=10,94 Å, c= 15,18Å, β =100.21, z=16, space group C⁶_{2h}-C2/c [1, 2].

In the work [3] it has been shown that, the structure of energy band, electric and vibration spectrum in $A^{III}B^{III}C_2^{IV}$ compounds have strong anisotropy. Optical and photoelectric properties of TlGaSe₂ and TlInS₂ have been

studied in [4].

The main aim of the research is to study the optical properties of solid solutions of $TllnS_{2(1-x)}Se_{2x}$ system in fundamental absorption range within isomorphic, as well as cation-anion replacement.

Measurement of emission spectrum has been carried out by means of "specord 210 plus" spectrophotometer at 400-1100 nm spectral range and by $E\perp C$ polarization. The measurements have been conducted at room temperature. Measurement accuracy of the spectrometer has been within ±3 nm. According to it, E_g is calculated up to ±0,0004 eV with better accuracy.

Using the reference [5], the absorption rate can be written as follows

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \left[(1-R)^4 + 4R^2 T^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{2T} \right)$$
(1)

Here *R* is reflection (0,2605 ⁽²²⁾), A-optical density, α -optical absorption rate, and d is the thickness of the sample. The optical absorption rate has been determined by using the value of R at room temperature. Reflection measurements have been carried out in the samples obtained from natural layers by breaking into pieces and thickness of the samples satisfies αd >>1. In order to eliminate a number of reflection and interference, we insert the light falling on the crystal into the crystal at a small angle. The thickness of the samples used in the experiment has been taken as about d \approx 300 µm.

As mentioned above, the fundamental absorption rate in most semiconductors obeys the following equation

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_e)^n \tag{2}$$

here $\alpha \hbar \omega$ is absorption rate, $\omega = 2\pi v$ -angular frequency, n-constant and n index can get the values of 1/2, 3/2, 2 and 3, the nature of the dependence depends on absorption spectrum of electronic transition. In high energy spectrum range n=1/2 indicates the direct allowed transition, n=3/2 – forbidden direct transition, at low energy spectrum range n=2 shows the sidewise allowed transition and n=3 – forbidden sidewise transition [6]

Absorption spectrum of solid solutions of $(TllnSe_2)_{1-x}(TllnS_2)_x$ (x=0÷1,0) system has been studied at room temperature. According to experimental results, at 300K temperature the absorption rate is 10 cm⁻¹ and 120 cm⁻¹ in solids of $(TllnSe_2)_{1-x}(TllnS_2)_x$ (x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25) system and 5 cm⁻¹ and 80 cm⁻¹ in solids of $(TllnSe_2)_{1-x}(TllnS_2)_x$ (x= 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0).

For the studied (TllnSe₂)_{1-x}(TllnS₂)_x solid solution samples it has been determined direct and sidewise optical absorption energy transition of band gap. These transitions are obtained from extrapolation of low fragmentary part of direct line to the values of α^2 =0 and $\alpha^{1/2}$ =0 using dependences ($\alpha^{1/2}$ - $\hbar\omega$) and (α^2 - $\hbar\omega$), respectively.

The values of direct and sidewise energy transitions have been determined for the samples of $(TlGaSe_2)_1$. $_x(TlInS_2)_x(x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0)$ and their change depending on concentration.

As it is seen from the dependence of absorption rate on photon energy, the linear absorption varies significantly in mixtures comparing with TlGaSe₂ and TlInS₂ in the studied solids.

It has been determined the dependence of direct and sidewise band gap width on concentration from reflection and transmission spectra in 400-1100 nm spectral region at room temperature in solid solutions of (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x system. It has been established that, with increasing concentration in solid solutions of (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x system the band gap width also increases.

REFERENCES

- Kashida S and Kobayashi Y. X-ray study of the incommensurate phase of TlInS₂// J.Phys.: Condens. Matter 11 (1999)1027.
- 2. Henkel W, Hochheimer H D, Carlone C, Werner A, Yes S and Schnering H G. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS₂, TlGaSe₂, TlInS₂ and TlInS₂ // Phys, Rev. B 26, (1982) 3211.

- Abdullaeva S.G., Belenky G.L., Mamedov N.G. Near-band-edge optical properties of TlGaS₂xS_{2(1-x)} // Phys. Stat. Sol. (b) K19, 1980, 102
- Gurbulak, S. Duman. Urbach tail and optical characterziation of gadolinium doped TlGaSe₂ single crystals // Phys. Scr. 77, (2008) 025702
- 5. Moss T.S., Optical Process in Semiconductors. Butterworths, London. 1959, 247.
- 6. Pankove J.İ. Optical Process in Semiconductors. New York: Dover, 1975, 35

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСИ ПОЛИЛАКТИДА С ЖЕЛАТИНОМ DYE SORPTION ONTO ELECTROSPUN PLA-GELATIN FILMS

Соколова А.И.¹, Павлова Е.Р.², Багров Д.В.^{1,2}, Клинов Д.В.², Шайтан К.В.¹

Sokolova A., Pavlova L., Bagrov D., Klinov D., Shaitan K.

1 – Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, Биологический факультет, кафедра биоинженерии;

2 – Россия, ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, лаборатория медицинских нанотехнологий

sokolova.anastasia.2012@post.bio.msu.ru

В ходе работы исследовались кинетика сорбции пяти красок (Конго Красный, Тиофлавин Т, Родамин В, Пиронин У и Бромкрезоловый зеленый) на поверхность пористых пленок из смеси полилактида с желатином, полученных методом электроспиннинга. Показано улучшение сорбционных свойств изделий при добавлении желатина в состав адсорбента, а также при переходе от непористых изделий к пористым. Полученные результаты позволяют предложить изделия из смеси полилактида с желатином, полученные методом электроспиннинга, в качестве фильтрационных материалов для очистки воды.

A PLA-gelatin adsorbent was prepared by electrospinning for removal of different dyes from aqueous and alcohol solutions. Kinetics and solubility of films were studied for adsorption and desorption of Congo Red, Thioflavin T, Rodamine B, Pyronyn Y and Bromocresol Green. The films were found to be more efficient in removal of dyes than non-porous films and electrospun PLA films. The results indicate that electrospun PLA-gelatin films could be used as adsorbents for water purification.

Красители используются при производстве широкого спектра изделий: косметики, тканей, бумаги, а также на химических и биотехнологических производствах. Использованная вода с таких производств представляет собой огромную угрозу для окружающей среды. Большинство красителей являются недеградируемыми и трудно разлагаемыми, кроме того, практически все используемые красители, в особенности, синтетические, токсичны, в связи с чем являются угрозой как для водных организмов, так и для человека (Zhao et al, 2015). К особо токсичным краскам относятся Конго Красный и Родмин В, используемые в биотехнологии (Sukriti et al, 2017).

Существуют различные методы очистки окрашенных сточных вод: обратный осмос, коагуляция красителей, ионный обмен, адсорбция, биодеградация (Selvam et al, 2008). В последние годы особый интерес проявлен к изделиям, полученным методом электроспиннинга, в качестве адсорбента, так как они обладают большим значением соотношения поверхности к объему, позволяют использовать различные материалы и модифицировать поверхность (Zhao et al, 2015). В то же время, известно, что наличие желатина в составе изделия способно улучшить его сорбционные свойства, за счет взаимодействия многочисленных функциональных групп желатина с азо-, амино-, сульфогруппами красителей, а также за счет формирования водородных связей (Cui et al, 2015).

Цель данной работы – определить сорбционные свойства пленок, приготовленных методом электроспиннинга из полилактида и смеси полилактида с желатином. Для изготовления пленок использовали растворы полимеров в 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропаноле-2 с общей концентрацией полимера 100 мг/мл, при изготовлении пленки из смеси соотношение полилактида и желатина составляло 80:20. Структура пленок была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 3000, США). Диаметр волокон рассчитан с помощью плагина DiameterJ программы Fiji. Основными параметрами для оценки эффективности удаления красок из растворов стали сорбционная емкость q (нг/мг) и процент удаленной краски w:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{M} * V$$

$$w = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\%$$

где С₀ – начальная концентрация краски в растворе, С_е – конечная концентрация краски в рстворе, М – масса адсорбента до начала эксперимента, V – объем раствора краски. Концентрацию краски в растворах определяли спектрофотометрически в кювете (длина оптического пути 10мм) на приборе NanoDrop 2000 (ThermoFisher Scientific, США). Для эксперимента были приготовлены водные растворы сходной оптической плотности Родамина В, Пиронина У, Тиофлавина Т и Бромкрезолового зеленого, а также раствор Конго Красного в 10%-ом этиловом спирте.

С помощью СЭМ установлено, что волокна пленок из полилактида с желатином тоньше, чем в пленках из чистого полилактида (9,0±2,7 мкм и 9,6±4,1 мкм соответственно), а сами изделия более пористые. Результаты исследования сорбционных свойств изделий показали, что волокнистые пленки из смеси полилактида с желатином сорбируют краску в 3-5 раз лучше непористых изделий аналогичного состава, а наличие желатина в составе в целом улучшает сорбционные свойства изделий из полилактида. Низкие сорбционные свойства изделий с полилактида, вероятно, связаны с использованием L-формы полимера, которая, как известно, уступает D-полилактиду по данному показателю (Karst et al, 2007).

Для пяти выбранных красок были измерены значения сорбционной емкости. Наибольшая емкость зарегистрирована для Бромокрезолового зеленого (2926,8 нг/мг), наименьшая – для Пиронина У (284,46 нг/мг). Кроме того, показано, что сорбционная емкость изделий из смеси полилактида с желатином в отношении Родамина В – 1311,5 нг/мг - превышает сорбционную емкость некоторых используемых сорбентов, таких как титаново-кремниевые фильтры (110 нг/мг) и Цеолит МСМ-22 (1110 нг/мг) (Selvam et al, 2008). Полученные результаты позволяют предложить изделия из смеси полилактида с желатином, полученные методом электроспиннинга, в качестве фильтрационных материалов для очистки воды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №16-04-01108) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета до 2020 года.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Cui L., Xiong Z., Guo Y., Liu Y., Zhao J., Zhang C., Zhu P., 2015. Fabrication of interpenetrating polymer network chitosan / gelatin porous materials and study on dye adsorption properties // Carbohydr. Polym. V. 132. P. 330–337.
- Karst D., Nama D., Yang Y., 2007. Effect of disperse dye structure on dye sorption onto PLA fiber // V. 310. P. 106–111.
- 3. Selvam P.P., Preethi S., Basakaralingam P., Thinakaran N., Sivasamy A., Sivanesan S., 2008. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite // V. 155. P. 39–44.
- Sukriti, Sharma J., Singh A., Pruthi V., Anand P., Bhatia J., Kaith B.S., 2017. Sequestration of dyes from arti fi cially prepared textile ef fl uent using RSM-CCD optimized hybrid backbone based adsorbent-kinetic and equilibrium studies // J. Environ. Manage. V. 190. P. 176–187.
- Zhao R., Wang Y., Li X., Sun B., Jiang Z., Wang C., 2015. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Water-insoluble sericin / -cyclodextrin / PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue // Colloids Surfaces B Biointerfaces. V. 136. P. 375–382.

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРОШКОВОМ АЛЮМИНИДЕ ТИТАНА

THERMAL MODIFICATION OF NANOPOROUS ANODIC OXIDE FILMS ON POWDER TIAL

Степанова К.В.¹, Яковлева Н.М.¹, Кокатев А.Н.¹, Петтерссон Х.² Stepanova K.V.¹, lakovleva N.M.¹, Kokatev A.N.¹, Pettersson H.² *1 - Россия, Петрозаводский государственный университет*

2 - Швеция, Университет г. Хальмштад

lady.cristin4ik@yandex.ru

В работе рассматривается влияние отжига на воздухе и в вакууме на структуру и свойства нанопористых анодно-оксидных пленок на порошковом Ti-Al.

The present paper is focused on (i) structural analysis of TiAl powder anodized in fluoride containing electrolytes before and after air and air-free annealing at 1093 K; (ii) influence of annealing on band gap structure modification and photocatalityc activity of anodic oxide films (AOF) on TiAl powder.

Известно, что как нанокристаллические, так и нанотрубчатые пленки TiO₂ под действием ультрафиолетового (УФ) облучения проявляют фотокаталитическую активность [1, 2]. Однако [2] получаемые электрохимическим анодированием на поверхности металла нанотрубчатые анодные пленки TiO₂ являются аморфными и имеют плохой фотоотклик, поскольку большинство электронов не достигают подложки, рекомбинируя с дырками на дефектах. В настоящее время предлагается ряд способов улучшения фотокаталитической активности (ФКА) наноструктурированного диоксида титана. Так, согласно [3], к увеличению фотоотклика может привести кристаллизация аморфных оксидов титана в результате отжига при сохранении их нанотрубчатого строения. Перспективным является также создание нанокомпозитов TiO₂-Al₂O₃. поскольку при этом возможны дополнительные межзонные переходы, уменьшающие оптическую ширину запрещенной зоны и сдвигающую фотокаталитическую активность в видимую область спектра [4]. При анодировании алюминида титана (TiAl) формируются нанопористые анодные оксидные пленки (АОП) гетерогенного состава, содержащие наряду с Al₂O₃ также и TiO₂ [5]. Применение особых условий электрохимического анодирования спеченных порошков TiAl [6] приводит к росту наноструктурированной аморфной оксидной пленки (рис. 1а, б) аналогичного состава и увеличивает удельную поверхность порошка. В соответствии с модельными представлениями, развитыми в работе [7], стенки пор АОП представлены в основном TiO₂, тогда как внешние границы ячеек состоят преимущественно из Al₂O₃.

Актуально изучение кристаллизации полученных гетерогенных анодных пленок Al₂O₃:TiO₂ для создания новых фотокаталитически активных наноматериалов.

Целью работы являлось изучение влияния отжига на структуру и свойства нанопористых аноднооксидных пленок на порошковом алюминиде титана.

Анодирование спеченных порошковых образцов TiAl (удельная поверхность S_{уд}=1600см²/г) проводилось в 10 % H₂SO₄+0.15 % HF при j_a=0.2 мA/см² в течение 85 мин. Толщина оксида порядка 350 нм. Затем образцы отжигались при температуре T=1093 K в течение t=30 мин в вакууме (10⁻⁴ мм рт.ст.) и на воздухе. Температура отжига была выбрана в соответствии с величиной температуры кристаллизации алюмооксидной компоненты АОП и необходимостью сохранения нанопористой структуры [8]. Для изучения структуры образцов были использованы методы рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Оценка ширины E_g запрещенной зоны (33) образцов до и после термической обработки проводилась методом оптической спектрофотометрии (λ= 320-600 нм) по краю собственного поглощения (λ_{гр}). ФКА порошка анодированного TiAl до и после отжига изучалась в модельной реакции разложения метилового оранжевого (МО) под действием видимого излучения (λ=420-700 нм).



Рис. 1. СЭМ – изображения поверхности образцов порошкового Ti-Al до (а), после анодирования и после отжига на воздухе при T=1093K, 30 мин.

После термического воздействия цвет анодированных образцов алюминида титана изменялся: от серого до серо-коричневого (отжиг на воздухе) и до черного с темно-фиолетовым оттенком (отжиг в вакууме). Рентгенографически установлено, что в результате термообработки происходил переход от исходно аморфного состояния оксидной пленки к кристаллическому. Показано, что фазовый состав отожженных на воздухе АОП отвечает смеси анатаза (далее, a-TiO2) и рутила (далее, p-TiO2), α-Al2O3 и γ-Al2O3, присутствуют также следы Ti2O3 и оксидной тугоплавкой керамики Al2TiO5. Приближенная оценка соотношения фаз a-TiO2 и p-TiO2 в отожженных АОП дает долю фазы a-TiO2, равную ХА ~ (40-50)%. Причем, толщина АОП после термообработки на воздухе заметно увеличивалась (~ в 3 раза), что обычно объясняется образованием кристаллитов p-TiO2 на границе АОП/подложка за счет доокисления обогащенного титаном слоя сплава [9].

Рентгенографирование образцов после отжига в вакууме позволило установить, что фазовый состав АОП представлен совокупностью a-TiO2, α- и γ-Al2O3. Дифракционных отражений p-TiO2 обнаружено не было, также было идентифицировано незначительное количество «черных» оксидных фаз Ti2O3 и TiO [2]. Образование фаз Ti2O3 и TiO может быть обусловлено как диффузным уходом кислорода из титаноксидной компоненты гетерогенного оксида, так и доокислением обогащенной титаном поверхности сплава на границе АОП/подложка. Необходимо подчеркнуть, что толщина АОП после отжига в вакууме практически не изменилась.

Таким образом, отжиг в вакууме при T=1093 К в течение 30 минут, не приводя к изменению толщины оксидной пленки, преобразует аморфную АОП в многофазную кристаллическую, представленную совокупностью a-TiO2, α- и γ-Al2O3 со следами «черных» оксидных форм TiO и Ti2O3.

Параллельно методом СЭМ было показало, что после термического воздействия как на воздухе, так и в вакууме сохраняется пористая структура оксида (рис. 1в), дополнительно отмечается появление микротрещин [8].

Оценка оптической ширины запрещенной зоны (Eg) АОП до и после термообработки (табл. 1) выявила

заметное уменьшение значения Eg для аморфного оксида, сформированного на порошковом TiAl (λгр~495 нм, Eg=2.5 эВ) по сравнению с Eg для аморфного нанотрубчатого анодного оксида титана (HTAOT) (Eg~ 3.4 эВ). Данный результат, по всей видимости, подтверждает появление дополнительных межзонных переходов электронов и дырок в гетерогенном оксиде, что приводит к уменьшению величины Eg и сдвигу спектрального интервала поглощения в видимую область.

Ofmanar	λгр, нм	Eg, эВ	λ_{rp} , HM	Eg, эВ
Образец	а		б	
Анодированные	495±15	2.50±0.07	365±10	$3.40{\pm}0.10$
После отжига в вакууме	560±15	2.22 ± 0.09	490±10	2.51 ± 0.07
После отжига на воздухе	450±10	2.76±0.06	375±10	3.30 ± 0.08

Таблица 1. Значения длины волны края собственного поглощения (А_{гр}) и оптической ширины 33 (Е_g) для АОП на TiAl (а) и НТАОТ* (б).

*исследовались отделенные от подложки пленки нанотрубчатого TiO₂, полученные анодированием в C₂O₂H₆+0.25%NH₄F при U₄=60 B в течение 23 ч.

Результаты изучения фотокаталитической активности анодированного порошка TiAl свидетельствуют об уменьшении концентрации метилового оранжевого в присутствии исследуемых образцов при засветке в видимом диапазоне как до, так и после отжига.

Таким образом, впервые установлено, что гетерогенный оксид, сформированный на порошковом сплаве Ti-Al, проявляет фотокаталитическую активность в видимой области спектра как в исходном, так и отожженном (T=1093 K, 30 мин) состоянии. Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшего изучения ФКА анодированного порошка алюминида титана.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Liu Z., Zhang X., Nishimoto S., Jin M., Tryk D.A., Murakami T., Fujishima A. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 253–259.
- 2. Lee K., Mazare A., Schmuki P. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9385–9454.
- 3. Ghicov A., Schmuki P. // Chem. Commun. 2009. P. 2791–2808.
- 4. Li F., Zhao Y., Hao Y., Wang X., Liu R., Zhao D., Chen D. // Journal of Hazardous Materials. 2012. V. 239–240. P. 118 127.
- 5. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 2397–2402.
- 6. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Уч. зап. ПетрГУ. 2015. Т. 147. № 2. С. 81–86.
- 7. Степанова К.В. Дис. ... канд. тех. наук. Петрозаводск, 2016.
- 8. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 9. С. 54–62.
- 9. Jarosz M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Mech J., Małek K., Hnida K., Łojewski T., Jaskuła M., Sulka G.D. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119 (42). P. 24182–24191.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОГРАНИЗАЦИИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ STRUCTURAL FEATURES AND RELAXATION CHARACTERISTICS OF RARE-EARTH ELEMENTS ENDOFULLERENOLS WATER SOLUTIONS

Суясова М.В. ¹, Иевлев А. В. ², Седов В.П. ¹, Байрамуков В.Ю ¹, Лебедев В.Т. ¹ Suyasova M.V. ¹, A. V. levlev², Sedov V.P. ¹, Bayramukov V.Yu. ¹, Lebedev V.T. ¹ *1 - Россия, НИЦ КИ-ПИЯФ*,

2 - Россия, СПбГУ, Петергоф, Россия

suyasova_mv@pnpi.nrcki.ru

Проведено комплексное исследование релаксационной эффективности и структурных особенностей растворов эндометаллофуллеренов и их производных. Установлено, что эндофуллеренолы гадолиния в присутствии пустых фуллеренолов обладают значитильными контрастирующими свойствами и обеспечивают увеличение скорости релаксации до 6,5 раз относительно ионных растворов Gd³⁺. Обнаружено, что системы фуллеренол-вода обладают трехуровневой структурной организацией. Общая степень интеграции в трехуровневой структуре достигает ~ 10³ молекул. Иерархия структурных уровней придает молекулярным ансамблям некоторые фрактальные особенности, анализируемые в зависимости от концентрации углеродной компоненты и pH-фактора среды.

A complex study of the relaxation efficiency and structural features of endometallofullerenes and their derivatives solutions was carried out. It has been established that gadolinium endofullerenols in the presence of empty fullerenols have significant contrasting properties allowing to increase the relaxation rate up to 6.5 times in comparison with ionic solutions of Gd³⁺. It has been found that the fullerenol-water systems possess a three-level structural organization. The total degree of integration within three-level structure achieves ~ 10³ molecules. The hierarchy of structural levels imparts to molecular ensembles some fractal features analyzed as dependent on the concentration of carbon component and the pH-factor of medium.

Металлофуллерены – это уникальные углеродные нанокомпозитные материалы, исследование и внедрение которых имеет особое значение для биомедицинских применений, например, в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной и компьютерной томографии. В свою очередь, такого рода приложения невозможны без фундаментального понимания поведения эндометаллофуллеренов в различных средах, в первую очередь, в растворах.

До настоящего времени область физических явлений, связанных с термодинамикой и кинетикой растворения ЭМФ, анализом закономерностей взаимодействий и упорядочения ЭМФ в растворах, оставалась слабо изученной в сравнении с уровнем исследований С₆₀. Изучение эндометаллофуллеренов затрудняется, в большей степени, из-за сложности синтеза, ограниченного количества высокой стоимостью результирующего продукта. До последнего времени такого рода опыты были затруднены малой доступностью этих редких веществ даже в лабораторных количествах.

Среди множества синтезированных к настоящему моменту эндофметаллофуллеренов особенно следует выделить Gd@C₈₂. Атом гадолиния, заключенный в углеродный каркас, наиболее интересен для целей магнитно-резонансной томографии: ионы Gd дипольными силами действуют на магнитные моменты протонов водных молекул, ассоциированных с OH-группами фуллеренола. За счет этого Gd-фуллеренол создает в биологической ткани контраст на порядок выше, чем эффект коммерческих препаратов (хелатных комплексов Gd) [1].

В связи с очевидными преимуществами ЭМФ гадолиния и описанным кругом проблем, было проведено

исследование релаксационных характеристик и структурной организации растворов эндофуллеренолов гадолиния в зависимости от суммы факторов: типа инкапсулируемого атома, концентрации, pH среды, температуры, наличия пустых фуллеренолов и в сравнении с явлениями кластеризации Gd@C₈₂ в органических средах.

Объектами исследования выбраны водорастворимые эндоэдральные комплексы 4f элемента – гадолиния с общей формулой Gd@C_n(OH)₃₈₋₄₀. Начальный продукт Gd@C_{2n} в составе смеси, содержавшей пустые фуллерены C_n (80 % по массе составляли молекулы C₆₀). Для оценки релаксационных свойств эндофуллеренолов гадолиния использовали ЯМР-спектрометр SXP4-100 фирмы Bruker; приборы Bruker 400 МГц Avance, Bruker 500 МГц Avance III, Bruker 300 МГц DPX (ресурсный центр СПбГУ). В ходе работы измеряли зависимости скоростей релаксации T₁,T₂ от концентрации растворов для серий образцов, содержавших ионы Gd (азотнокислые растворы) и Gd-эндофуллеренолы в условиях различных pH факторов при 30°С, на установках с частотами протонного резонанса 20 и 90 МГц. Кроме того, была также получена зависимость скоростей релаксации от частоты преложеного поля.

Установлено, что скорости релаксации 1/T₁ и 1/T₂ в системах Gd@C_n(OH)₃₈₋₄₀ линейно растут с увеличением содержания фуллеренола. Наклоны этих зависимостей свидетельствуют о большей эффективности эндофуллеренолов, относительно ионных растворов Gd (~ 6,5 раз). Данные для систем с pH=3 и pH=7,8 близки, скорости релакцации при этом различаются менее чем в 1,5 раза и слабо зависят от частоты протонного резонанса. Обнаруженная зависимость скорости релаксации (1/T₂) от частоты характерна для молекул с большим временем корреляции [2]. В данном случае увеличение поля B₀ стимулирует кластеризацию фуллеренов, что сопровождается увеличением времен корреляции, характеризующих подвижность водных комплексов с фуллеренолами.

Дальнейшие опыты были посвящены изучению структурирования фуллеренолов непосредственно в растворах (рассеяние нейтронов), а также при их высушивании на подложках (атомно-силовая микроскопия). В системах фуллеренол-вода обнаружена трехуровневая структурная организация, наблюдаемая при различных концентрациях (от разбавленных до умерено концентрированных систем), величинах рН-фактора для кислой и нейтральной среды, когда степень молекулярной интеграции достигает ~ 10⁴ на масштабах до ~ 50 нм. При сильном разбавлении этих систем (доля фуллеренолов С ~ 0.1 масс. %) в рассеянии различимы отдельные молекулы и их малые группы (первый уровень) размером, сравнимым с диаметром молекулы, как в случае растворов эндофуллерена Gd@C₈₂ [3].

По мере увеличения концентрации растворов с приближением к порогу растворимости фуллеренолов (С ~ 1-3 % масс.) усиливаются тенденции объединения групп в агрегаты (второй уровень) масштабом, превышающим на порядок размер молекул. Агрегаты координированы на расстояниях порядка их диаметра (третий уровень). Таким образом, степень интеграции в пределах трехуровневой структуры достигает ~ 10³ молекул.

В итоге установлено, что гидрокси-производные Gd@C_n(OH)₃₈₋₄₀ в водных растворах образуют глобулярные суперструктуры фрактального типа, стабильные при варьировании концентрации, температуры (20 и 37 °C), pH-фактора, что важно в перспективе применений этих веществ в качестве основы контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии. Релаксационная эффективность водных растворов эндофуллеренолов слабо зависит от pH-фактора, в 6,5 раз выше, чем у азотнокислых растворов с ионами Gd, и почти на порядок превосходит характеристики коммерческих препаратов «Магневист» и «Гадовист».



Рис. 1 - Зависимость скоростей релаксации (■ - 1/T₁, □ - 1/T₂) от концентрации водных растворов GdNO₃ (1,2) и систем с эндофуллеренолами гадолиния при pH=3 (3,4) и при pH=7,8 (5,6). Частота резонанса 20 МГц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Shevtsov M. A et all. Magnetic Resonance Imaging of Rat C6 Glioma Model Enhanced by Using Water-Soluble Gadolinium Fullerene // Applied Magnetic Resonance. 2014. V. 45. № 4. P. 303-314.
- Zhang E-Y. et al. Preparation and Characterization of Two New Water-Soluble Endohedral Metallofullerenes as Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents // J. Phys. Chem. B. – 2007. - V. 111. - № 51.- P. 14223-14226.
- Suyasova M. V. et all. Clustering of Gadolinium Endofullerenols in Aqueous Solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2015. - V. 88. - № 11. - P. 1839–1847.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО САО И MGO

PRODUCT OF NANOSTRUCTURED OXIDE SYSTEMS BASED ON ALUMINUM MODIFIED BY CAO AND MGO

Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф

Khairullina A.I., Petrov E.V., Dresvyannikov A.F.

Казань, Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет

alina17xaj@mail.ru

Аннотация: Высокодисперсные алюмооксидные системы получены путем электролиза с растворимым анодом. Показана возможность их модификации CaO и MgO в ходе процесса. Установлено, что варьирование условий электролиза позволяет управлять размерами частиц и фазовым составом осадков. С помощью методов рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследованы свойства синтезированных оксидных систем.

Abstract: A highly dispersed alumina system is obtained by electrolysis with a soluble anode. The possibility

of their modification of CaO and MgO during electrolysis is shown. It was found that varying the conditions of electrolysis makes it possible to control the particle size and the phase composition of precipitation. Using the methods X-ray phase analysis and electron microscopy, the properties of synthesized oxide systems have been studied.

В настоящее время получение сложных систем на основе оксида алюминия, используемых при получении керамических материалов с регулируемыми и/или заданными свойствами (прочность, твердость, пониженная температура спекания и т.п.) является актуальной задачей. Одним из способов снижения температуры спекания прекурсоров керамических материалов при заданном наборе физико-механических свойств является модифицирование алюмооксидных систем атомами кальция и магния на стадии получения [1].

Данные многокомпонентные оксидные системы традиционно получают золь-гель методом, соосаждением из растворов соединений или механическим смешением. К недостаткам таких методов можно отнести недостаточную воспроизводимость физико-химических свойств. Перспективным альтернативным подходом является непрямой электрохимический синтез, обеспечивающий простоту, доступность и экологическую безопасность. Электрохимические методы позволяют осуществлять разнообразные реакции в растворах, например, электрогенерирование ионов металлов с последующим их гидролизом и образованием ультрадисперсных предшественников или без участия материала электродов в окислительновосстановительных процессах [2-4].

Поэтому целью работы является является выявление условий получения низкоагломерированной дисперсной композиционной системы на основе оксида алюминия и возможности ее модифицирования ионами кальция и магния в процессе электролиза. Основой предлагаемого подхода является процесс анодного растворения алюминия и введение предшественника оксида второго металла в электролит непосредственно в процессе осаждения.

Синтез оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, где катодом служит стержень из стали X18H10T, а анодом – алюминиевый цилиндр большего размера (алюминий марки A7, чистота не ниже 99,7 %). После окончания процесса осадок подвергали старению в маточном растворе. Далее его отфильтровывали и промывали бидистиллятом до нейтральной реакции.

При получении высокодисперсных предшественников бинарных оксидных систем в качестве электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0,5 моль/л; при этом магний вводили в электролит в виде раствора хлорида магния с концентрацией 0,05-0,1 моль/л. Содержание ионов кальция в электролите регулировали посредством введения раствора хлорида кальция с концентрацией 0,05-0,1 моль/л.

№	ω (Al ₂ O ₃), % масс.	ω (MgO), % масс.	ω (СаО), % масс.	j, А/м ²
1	100	-	-	
2	94	6		
3	92	8	-	84
4	98	-	2	
5	96		4	

Таблица 1 – Состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды

Исследование свойств, полученных образцов с помощью электронной микроскопии (рис.1), выявило, зависимость морфологии и размеров частиц от режима получения. Частицы образцов индивидуального оксида алюминия имеют форму близкую к сферической. Частицы систем содержащих оксиды алюминия и магния (Al₂O₃-MgO) характеризуются пластинчатой формой с закругленными углами. При введении оксида кальция частицы имеют палочковидную форму и более неоднородную систему. Средний размер частиц находится в пределах 20-100 нм.



Рис. 1 - Микрофотографии образцов: а - Al₂O₃-MgO; б - Al₂O₃-CaO

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы представлены фазами байерита, бемита, гиббсита и некоторой долей аморфной фазы. После термообработки при 1100 °C у образцов, содержащих оксид кальция на дифрактограммах, проявляются дублетные пики, что обуславливает сложность интерпретации результатов. Более четко идентифицируется фаза θ-Al₂O₃. Альфа оксид алюминия (α-Al₂O₃) отмечен слабовыраженными пиками, кроме того присутствует некоторая доля гроссита (CaAl₄O₇). Для образцов содержащих оксид магния проявляются четко выраженные рефлексы характерные для α-Al₂O₃ и алюмомагнезиальной шпинели Al₂MgO₄.

Таким образом, экспериментально установлена возможность управления размером и фазовым составом оксидных систем в процессе синтеза их предшественников путем электролиза с растворимым алюминиевым анодом в условиях гальваностатической поляризации. Введение в электролит ионов магния и кальция позволяет получать предшественники оксидных систем, образующие с оксидом алюминия термостабильные соединения, с размерами частиц до 100 нм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Zhang P., Gao L., Peng H., Ren X., Zhang D. Crystallization Behavior and Performance of MgO-Al2O3-SiO2 Glass-Ceramics by Sintering // Advanced Material Research. 2010. V. 92. P. 65–71.
- 2. S. Gallego, J.I. Beltrán, J. Cerdá, M.C. Muñoz. Magnetism and half-metallicity at the O surfaces of ceramic oxides // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. T.17. №43. P.451-457.
- 3. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 52 с.
- 4. Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Vinokurov A.V. Morphology and physicochemical properties of nanosized particles of electrochemically obtained manganese oxide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol.87. No. 3. P. 727 732.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ CARBON NANOCOMPOSITE MATERIALS WITH BIOCOMPATIBLE POLYMERS

Л.О. Хозяева¹, М.В. Суясова¹, В.П. Седов¹, А. И. Куклин², В.Т. Лебедев¹ L.O. Khozyaeva¹, M.V. Suyasova¹, V.P. Sedov¹, A.I. Kuklin², V.T. Lebedev¹ *1 - Россия, НИЦ КИ-ПИЯФ*,

2 - Россия, ОИЯИ, Дубна, Россия

khozyaeval@bk.ru

Проведено исследование структурных особенностей растворов комплексов эндометаллофуллеренов с поли-N-винилпирролидоном с помощью методов молекулярной гидродинамики. Определены характеристические вязкости водных растворов ПВП и комплекса, константы Хаггинса и Марка-Куна-Хаувинка. Установлено, что характеристическая вязкость растворов комплексов эндометаллофуллеренов с поли-N-винилпирролидоном снижается более чем в 2 раза, по сравнению с чистым полимером. В водных системах комплексов эндофуллеренолов присутствуют агрегаты размером ~ 30 нм, устойчивые при вариации содержания.

A study of structural features of endometallofullerenes complexes with poly-N-vinylpyrrolidone solutions has been carried out using molecular hydrodynamics methods. The intrinsic viscosity of aqueous solutions of PVP and complex, their Huggins and Mark-Kuhn-Houwink constants were determined. The intrinsic viscosity of endometallofullerenes with poly-N-vinylpyrrolidone complexes solutions was found to decrease more than twice compared to the pure polymer. In aqueous systems of endofullerenoles complexes aggregates of ~ 30 nm exist, which are stable when the content is varied.

Полимерные нанокомпозиты становятся особенно востребованы в последнее время, что связано с их исключительными механическими, электрическими, термическими, оптическими и иными характеристиками. В качестве базовых нанонаполнителей, усиливающих и изменяющих свойства полимеров, могут быть использованы частицы оксидов алюминия или титана, либо углеродные, а также кремниевые нанотрубки и волокна. Одним из перспективных направлений является внедрение фуллеренов и эндометаллофуллеренов в полимерную матрицу, что позволяет не только улучшить физико-химические свойства, но также расширить возможность использования таких соединений.

Одной из областей применений фуллеренов является медицина, для которой требуются водорастворимые препараты. Фуллерены, растворимые в широком ряде органических растворителей, в воде присутствуют только в виде стабилизированных дисперсий или в модифицированной форме при присоединении различных функциональных групп. Водорастворимые производные эндометаллофуллеренов гадолиния и железа способны служить контрастирующими агентами в MPT для диагностики онкологических заболеваний [1].

Создание комплексов фуллеренов с биосовместимыми полимерами также решает проблему перевода фуллеренов в водорастворимую форму, при этом значительно упрощает процедуру очистки от примесей неорганических соединений. Для возможности медицинского применения необходимо, в первую очередь, определить состояние полимерных комплексов фуллеренов в водных растворах, что успешно выполняется с помощью методов молекулярной гидродинамики (вискозиметрия) и структурными методами (малоугловое нейтронное рассеяние). Цель данной работы заключалась в исследовании комплекса фуллерена гадолиния с поли-N-винилпирролидоном (ПВП) методом капиллярной вискозиметрии и малоуглового рассеяния нейтронов, сравнении его характеристик с исходным чистым ПВП.

При помощи вискозиметрических измерений были получены значения относительной вязкости водных растворов ПВП и комплекса фуллерена гадолиния с ПВП (состава 7,77% Gd@C82 и 92.23% ПВП). Характеристическая вязкость находилась экстраполяцией по Хаггинсу и Кремеру. Установлено, что константы Хаггинса при различных температурах (25, 37, 50 °C) для комплекса эндометаллофуллерена Gd с ПВП (k ~ 8,55÷12,34), значительно выше, чем для водного раствора ПВП (k ~ 0,52÷0,64), что характерно для сильно агрегирующих систем: комплекс эндофуллерена с ПВП становится более гидрофобным, что способствует образованию агрегатов.

Степень агрегации комплексов эндофуллерена Gd@C₈₂ с ПВП в водных растворах в диапазоне концентраций C = 1-4 мМ/л была определена с помощью малоуглового рассеяния нейтронов. Были измерены интенсивности рассеяния I(q) в зависимости от переданного импульса q = $(4\pi/\lambda)\sin(\Theta/2)$, где λ – длина волны нейтронов, Θ – угол рассеяния, на установке «ЮМО» (ОИЯИ, Дубна, λ = 0.05-0.8 нм). Из импульсных зависимостей сечений рассеяния восстанавливали спектры парных корреляций P(R) = γ (R)R² и корреляционные функции γ (R) (пакет ATSAS) [2]. Найденные распределения расстояний P(R)= γ (R)R² между рассеивающими центрами в растворах демонстрируют широкий пик (R = 0-75 нм) с максимумом при R ~ 20 нм. Кроме пика, видна протяженная область затухающих корреляций в диапазоне R ~ 20-75 нм (рис. 1).



Рис. 1. Функция распределения расстояний P(R) для водного раствора 1мМ/л комплекса эндофуллерена Gd@C₈₂ с ПВП.

В результате проделанной работы были определены характеристические вязкости водных растворов ПВП и комплекса, константы Хаггинса, а так же константы Марка-Куна-Хаувинка К_п и α для водного раствора ПВП. При сравнении характеристик комплекса с исходным водным раствором полимера константы Хаггинса сильно возрастают из-за ухудшения качества растворителя. Характеристическая вязкость снижается более чем в 2 раза, что может быть связано с компактизацией молекул в растворе (рис. 2(a,б)). По данным нейтронного рассеяния установлено, что в водных системах комплексов эндофуллеренов с ПВП присутствуют агрегаты размером ~20 нм, устойчивые при вариации содержания. Таким образом, комплексы ПВП с фуллереном гадолиния характеризуются большей компактностью по сравнению с чистым ПВП и склонны к сильной агрегации.





Рис. 1(б) – Зависимость характеристической вязкости комплекса ПВП с эндофуллеренов Gd@C₈₂ от температуры

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Lebedev V. T., Kulvelis Yu. V., Runov V. V. et al. Polarized Neutron Scattering in Aqueous Solutions of Fullerenols in a Magnetic Field. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. V. 8. No. 5. P. 1044–1054.
- Svergun D.I. Determination of the Regularization Parameter in Indirect-Transform Methods Using Perceptual Criteria // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495–503.

ФЕМТОСЕКУНДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР FEMTOSECOND LASER SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURES

Хорьков К.С., Прокошев В.Г.

Khorkov K.S., Prokoshev V.G.

Россия, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, freeod@mail.ru, prokoshev_vg@vlsu.ru

Представлены возможности использования фемтосекундного лазерного излучения для получения наноструктур и наноструктурированных покрытий. На основании лазерного метода жидкофазного расслоения

графитовых плоскостей получены различные типы графеновых структур. С помощью обработки в режиме множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения продемонстрировано наноструктурирование образцов с изменением их фазового состава.

Possibilities of using femtosecond laser radiation for nanostructures and nanostructured coatings formation are presented. On the basis of laser method of liquid-phase separation of graphite planes have obtained various types of graphene structures. Laser processing of materials in the multiple filamentation mode of femtosecond laser radiation demonstrated the nanostructuring of the samples with the change of their phase composition.

Растущие потребности создания новой элементной базы в области высокоскоростной электроники, оптоэлектроники и нанофотоники стимулируют развитие процессов поиска, создания и изучения новых классов наноматериалов. Среди таких материалов углеродные наноматериалы привлекают особое внимание благодаря их уникальным структурным и физическим свойствам, а формирование образцов с развитым нанорельефом позволяет более эффективно использовать такие материалы в традиционных технологиях.

Исследование фундаментальных основ взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с веществом и изучение механизмов лазерно-индуцированных фотохимических реакций, протекающих в сильно неравновесных условиях, являются актуальными задачами, решение которых позволяет, как оптимизировать существующие технологические подходы синтеза-обработки материалов, так и создать новые комбинации операций и подходов в приложениях нанофотоники, микросистемной техники и других областях [1-4].

В качестве одного из подходов к решению задачи формирования графеновых структур является метод жидкофазного расслоения графитовых плоскостей при обработке фемтосекундным лазерным излучением [5]. Для успешного применения лазерного излучения для эксфолиации графена необходимо обеспечить специальные условия охлаждения области лазерного воздействия. Для этой цели был использован жидкий азот (рис. 1).



Рис.1. Экспериментальная схема воздействия фемтосекундного лазерного излучения на углеродные образцы в жидком азоте и сформированные графеновые структуры (на вставке)

На основании разработанного способа получены графеновые листы различной формы. Микроскопические исследования графеновых структур, полученных при облучении высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), выявили графеновые ленты шириной до 50 мкм и длиной более 150 мкм, а также графеновые пластины произвольной формы с характерным размером до 150 мкм. Графеновые структуры, получаемые при лазерной обработке поверхности стеклоуглерода, имеют принципиально другую форму. Графеновые листы образуют комки со сложной складчатой структурой. Зарегистрированы комки с характерным размером порядка 1 мкм.

Сравнение результатов обработки ВОПГ и стеклоуглерода фемтосекундным лазерным излучением в среде жидкого азота показало, что использование первого материала предпочтительно для целей получения как можно более ровных и тонких графеновых структур. Очевидно, что в данном случае решающую роль играет исходная внутренняя структура облучаемых материалов.

Использование скомканного графена является актуальным для применения в схемах функциональных элементов, где необходима большая удельная площадь поверхности и долгосрочная стабильность. Устойчивый к агрегации и обладающий жесткой конструкцией, скомканный графен может поддерживать свою структуру после погружения в раствор электролита и является одним из наиболее перспективных материалов для создания суперконденсаторов с высокой ёмкостью [6].

Воздействие на материал филаментами лазерного излучения позволяет уменьшить размер образуемых отверстий вплоть до нескольких микрометров. Развитие методов использования нелинейных эффектов, инициируемых фемтосекундным лазерным излучением, обеспечивает реализацию новых технологий микрообработки материалов [7].

Проведение экспериментов при сканировании лазерным излучением по поверхности образца нержавеющей стали (SS304) осуществлялось при различных скоростях (от 1 мм/с до 1000 мм/с) с помощью гальваносканатора. После рассмотрения обработанных образцов с помощью оптического микроскопа было проведен анализ на растровом электронном микроскопе (рис. 2), который показал, что на поверхности образцов образовались выделенные структуры в виде конусов или микроколон.



Рис.2. РЭМ-изображения области воздействия лазерного излучения (λ =800 нм, τ =50 фс, Рср=400 мВт, f=1 кГц) на нержавеющую сталь (SS304)

Использование обработки фемтосекундными лазерными филаментами, приводит к структурированию поверхности с комбинированным на микро- и наноуровне рельефом, образованию оксидов основных элементов сплава, что позволяет получить сильное поглощение в широкополосном оптическом диапазоне. Высокая поглощающая способность оптического излучения обеспечивается совместным действием поверхностных микроколон и связанных с ними наноструктур. Данная особенность может найти применение в приложениях солнечной энергетики, теплообменных устройствах и биологическом зондировании.

Фемтосекундное излучение может лазерное очень эффективно использоваться для наноструктурирования поверхности тугоплавких металлов. Но его экстремальные характеристики затрудняют формирования наноструктур. Как исследование процессов правило, процесс лазерного наноструктурирования завершается формированием рипл-картины с периодом структур, сравнимым с длиной волны воздействующего излучения. Вольфрам относится к классу тугоплавких металлов и обладает высокой стойкостью к внешним воздействиям. На рисунке 3 показаны сформированные микро- и наноструктуры на поверхности вольфрама.



Рис. 3. Наноструктуры вольфрама в центральной области воздействия лазерного излучения

Результаты экспериментов позволяют выделить три стадии лазерного наноструктурирования тугоплавких металлов. Во-первых, синтез поверхностных наноструктур в виде наностержней или наносфер. Во-вторых, осаждение продуктов лазерной абляции и формирование рипл-картины. В-третьих, термическое воздействие лазерно-индуцированного плазменного факела, который или разрушает сформированные наноструктуры и выделяет их. Последний этап может быть исключен при обработке материалов в среде криогенных жидкостей, например, в жидком азоте. Однако именно термическое воздействие приводит к формированию сетеподобной системы наноструктур при фемтосекундной лазерной обработке вольфрама в атмосферном воздухе.

Результаты исследований могут быть использованы при разработке технологий получения материалов с функциональными свойствами, устройств на их основе, а также представляют интерес для основополагающих явлений теоретических и экспериментальных научных работ.

Работа была выполнена в рамках государственного задания ВлГУ ГБ-1106/17, а также при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 16-32-00760 мол_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Amans D. et al. Origin of the nano-carbon allotropes in pulsed laser ablation in liquids synthesis //Journal of Colloid and Interface Science. 2017. V. 489. P. 114-125.
- 2. Jariwala D. et al. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing //Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. №. 7. P. 2824-2860.
- 3. Arakelian S. et al. Progress in the Design of New Photonics and Optoelectronics Elements Using Advantages of Contemporary Femto-Nanophotonics //Journal of Russian Laser Research. 2016. T. 37. №. 5. C. 494-506.
- 4. El-Kady M. F., Kaner R. B. Direct laser writing of graphene electronics //ACS nano. 2014. V. 8. №. 9. P. 8725-8729.
- 5. Al-Hamaoy A. et al. Liquid Phase–Pulsed Laser Ablation: A route to fabricate different carbon nanostructures //Applied Surface Science. – 2014. – V. 302. – P. 141-144.
- 6. Abramov D. et al. Interaction of femtosecond laser radiation with carbon materials: exfoliation of graphene structures and synthesis of low-dimensional carbon structures // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2016. Vol. 7(1). P. 220-225.
- 7. Luo J., Jang H. D., Huang J. Effect of sheet morphology on the scalability of graphene-based ultracapacitors //Acs Nano. – 2013. – V. 7. – №. 2. – P. 1464-1471.
- 8. Khorkov K. S. et al. Laser processing of materials in the multiple filamentation mode //Laser Optics (LO), 2016 International Conference. – IEEE, 2016. – P. R8-52-R8-52.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТКАХ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ SM-CO-FE-CU-ZR

THE INFLUENCE OF COOLING RATE ON MAGNETIC PROPERTIES OF SM-CO-FE-CU-ZR ALLOYS DURING HEAT TREATMENTS

Худина Е.В., Менушенков В.П., Железный М.В., Камынин А.В. Khudina E.V., Menushenkov V.P., Zhelezny M.V., Kamynin A.V. *Russia, National University of Science and Technology «MISiS», hudina@bk.ru*

В работе исследованы режимы термической обработки, приводящие к падению гистерезисных свойств («порча») сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, и проводился поиск режимов, оптимальных для восстановления этих свойств. Образцы состава Sm(Co_{0.63}Fe_{0.24}Cu_{0.07}Zr_{0.02})_{7.8}, полученные по стандартной технологии, были подвергнуты нагреву до температур 400-800°С, выдержке 10 мин и охлаждению с различными скоростями. Показано, что термообработка, включающая нагрев до температуры "порчи", выдержку и охлаждение со скоростью 10 °C/мин, восстанавливает магнитные свойства до значений, достигаемых при охлаждении с критической скоростью.

The heat treatment modes leading to the degradation of hysteresis properties in Sm-Co-Fe-Cu-Zr alloys were investigated in this work. Also, we searched for the heat treatment appropriate for the reconditioning of magnetic properties. The samples $Sm(Co_{0.63}Fe_{0.24}Cu_{0.07}Zr_{0.02})_{7.8}$ were produced by the standard process. Then the samples were heated to the temperatures in the range of 400-800 °C, isothermally aged for 10 minutes and cooled with different speeds. It was found that heating to the temperature of "spoiling", 10 minutes aging and cooling with cooling rate 10°C/min results in the reconditioning of magnetic properties to the values reached during longer cooling process.

Обратимое поведение коэрцитивной силы, названное "порча и восстановление", было обнаружено в 1973 году на сплавах типа ЮНДК [1], а позже было выявлено и на сплавах различных систем: Sm-Co [2], Sm-Co-Cu-Fe-Zr [3], Nd-Fe-B [4]. Суть этого эффекта заключается в обратимом изменении магнитных свойств материала при циклической термической обработке. "Порчей" называют высокотемпературную обработку, приводящую к резкому падению магнитных свойств образца, находившегося в высококоэрцитивном состоянии, а "восстановлением" – обработку, после которой свойства предварительно испорченного образца возвращаются к исходному уровню.

В высококоэрцитивном состоянии сплавы Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z имеют многофазную, ячеистую микроструктуру. Ячейки основной фазы Sm₂(Co,Fe)₁₇ с ромбоэдрической структурой и размером около 100 нм разделены частично когерентными основной фазе слоями гексагональной фазы Sm(Co,Cu)₅, толщиной 5-10 нм. Кроме того, в ячейках Sm₂(Co,Fe)₁₇ присутствует обогащенная цирконием Z-фаза. Пластинчатые выделения этой фазы толщиной 1-3 нм располагаются в плоскости, параллельной оси легкого намагничивания. Принято считать, что закрепление доменных стенок при перемагничивании происходит на границе раздела основной фазы Sm₂(Co,Fe)₁₇ и фазы Sm(Co,Cu)₅.

В данной работе была проведена серия термических обработок образцов магнитов из сплава КС25, полученных по стандартной технологии (спекание при 1200 °C, гомогенизация при 1170 °C, изотермический отпуск при 800 °C, контролируемое охлаждение в течение 16 ч). Образцы были подвергнуты изотермической выдержке в течение 10 минут при температурах 400 - 800°C с шагом в 50°, а после выдержки были охлаждены с различными скоростями: 1) закалка в воде; 2) охлаждение в "холодильнике" до 100 °C (средняя скорость охлаждения 20°/мин); 3) охлаждение с печью до 100 °C (средняя скорость охлаждения 10°/мин). Термические обработки проводились в вакуумной печи. После термообработок образцы намагничивали в импульсном поле. Гистерезисные свойства были измерены на гистерезисграфе в максимальном намагничивающем поле 26 кЭ.

На рисунке 1а приведена зависимость коэрцитивной силы оптимально обработанных образцов (H_{ci} =

27-28 кЭ) от температуры нагрева в интервале от 450 до 800°С. После нагрева и выдержки 10 мин образцы были охлаждены со скоростью 20 °/мин до 100 °С (охлаждение в "холодильнике"). При температурах нагрева и выдержки ниже 650 °С не было выявлено заметного изменения коэрцитивной силы. С повышением температуры выдержки коэрцитивная сила плавно снижается. После выдержки при 800 °С ее значение примерно на 35% ниже исходного. Таким образцом, возможное падение коэрцитивной силы магнитов при нагреве и выдержке (порча), по-видимому, было восстановлено благодаря охлаждению образцов от температуры порчи с достаточно низкой скоростью (20 °/мин).



Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы образцов от температуры выдержки после охлаждения со скоростью 20 °/мин

Для определения реального уменьшения коэрцитивной силы при «порче» образцы после нагрева и выдержки закаливали в воде. Зависимость коэрцитивной силы оптимально обработанных образцов (H_{ci} = 27-28 кЭ) от температуры «порчи» в интервале от 450 до 800°С приведена на рисунке 16 (кривая 1). После закалки от температур ниже 600°С магнитные свойства образцов снижаются плавно, а выше 600 °С – резко падают; "порча" выражена тем сильнее, чем выше температура закалки. После закалки от 800 °С коэрцитивная сила в двадцать раз меньше исходных значений.

С целью «восстановления» коэрцитивной силы образцы после «порчи» были повторно нагреты до температуры «порчи» и охлаждены со скоростью 10 °/мин (охлаждение с печью). Как видно на рисунке 16 (кривая 2) медленное охлаждение привело к частичному восстановлению свойств всех образцов: коэрцитивная сила в интервале температур закалки от 650 до 800°С достигает уровня 20-25 кЭ, а в интервале от 450 до 650° С восстанавливается полностью (28 кЭ). Следует отметить немонотонное поведение восстановленной величины коэрцитивной силы (кривая 2 на рисунке 16) в интервале температур 650-750 °C, что может быть связано с особенностями процесса обратимого перераспределения компонентов между фазами Sm₂(Co,Fe)₁₇ и Sm(Co,Cu)₅ в процессе термообработки «порча-восстановление».

Таким образом, полученные результаты показывают, что нагрев образцов магнитов из сплава КС25, обработанных на высококоэрцитивное состояние, до температур выше 650 °C и последующая закалка в воде приводят к максимальному снижению коэрцитивной силы (порча), которая после закалки от 800 °C составляет 1 кЭ. Уменьшение скорости охлаждения после порчи приводит к частичному восстановлению H_{cl}. Термическая обработка, включающая повторный нагрев предварительно испорченного образца до температуры "порчи" и охлаждение со скоростью 10°C в минуту, позволяет восстановить магнитные свойства образца близким к значениям, достигаемым при охлаждении с критической скоростью.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Лилеев А.С., Менушенков В.П., Сумин В.И. Исследование обратимых изменений магнитных свойств в сплаве ЮНДК35Т5 после термообработки "порча – восстановление". // Физика металлов и металловедение – 1973. – N. 36. – № 1. – С. 183-186.
- L.A. Kavalerova, B.G. Livshitz, A.S. Lileev, V.P. Menushenkov. The Reversibility of Magnetic Properties of Sintered SmCo₅. IEEE Trans. Magn., **11**(6), pp. 1673–1675 (1975).
- V. I. Khabarov, T. Z. Puzanova, Ya. S. Shur, et al., "Reversible changes in the coercivity and structural state of alloy Sm – Co – Cu – Fe – Zr under low-temperature treatment," Fiz. Met. Metalloved., 48(5), 921 – 926 (1979).
- Menushenkov V.P., Savchenko A.G. ANNEALING BEHAVIOR OF COERCIVITY IN (ND, DY)-FE-B-BASED SINTERED MAGNETS. The Physics of Metals and Metallography. 2001. T. 91. № 1 SUPPL.

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AL-MG-O В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ SYNTHESIS OF ULTRAFINE MATERIALS OF THE SYSTEM AL-MG-O IN THE ELECTRODISCHARGE PLASMA

Циммерман А.И., Шаненкова Ю.Л., Рахматуллин И.А., Гуков М.И.

Tsimmerman A.I., Shanenkova Yu.L., Rahmatullin I.A., Gukov M.I.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, alextsimmer@yandex.ru

Оксид алюминия как широкозонный диэлектрик с высокой механической стойкостью находит широкое применение в различных областях техники. Одним из перспективных методов получения ультрадисперсного оксида алюминия с добавлением оксида магния является плазмодинамический метод с использованием высокоскоростной электроразрядной плазменной струи. Синтезированный продукт был проанализирован с помощью рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Было подтверждено, что полученный продукт состоит из оксида алюминия и фазы шпинели.

Aluminium oxide as a wide band gap insulator with a high mechanical strength is widely used in various fields of technology. One of the promising methods for obtaining ultrafine aluminum oxide with the addition of magnesium oxide is a plasma-dynamic method, which is based on the use of the high-speed electrodischarge plasma jet. The synthesized product was analyzed using x-ray diffractometry and transmission electron microscopy. It was confirmed that the resulting product consists of aluminum oxide and spinel phase.

За последнее десятилетие интерес к исследованиям наноматериалов, в частности оксидов металлов, растет из-за их широкого диапазона областей применения [1, 2]. Перспективы использования различных функциональных материалов связаны с их уникальными особенностями в ультрадисперсном состоянии. К таким материалам относятся, например, оксид алюминия. Оксид алюминия находит применение в различных областях: медицина, оптика, лазерная техника, решение различных технических задач [3, 4]. Применение в данных отраслях объясняется его уникальным набором свойств: высокая механическая прочность, износостойкость, химическая стойкость, высокое электросопротивление и др. [4, 5]. Существует возможность повышения характеристик и улучшения функциональных свойств алюминооксидной керамики за счет введения в её состав шпинельной фазы MgAl₂O₄ в небольшом количестве [6]. На сегодняшний день существует множество способов получения наноразмерного оксида алюминия, например, газофазный метод, метод электрического взрыва проводников или промышленный метод Байера [1, 7, 8]. Данные методы имеют следующие недостатки: неудовлетворительная дисперсность продукта и высокая длительность процесса получения материала. Известно, что материалы способны проявлять улучшенные физико-механические свойства в наноразмерном состоянии [1]. Таким образом, целью работы является получение оксида алюминия высокой дисперсности.

Разработанный в Томском политехническом университете метод прямого плазмодинамического синтеза лишен отмеченных выше недостатков и может рассматриваться в качестве альтернативного способа получения нанодисперсного оксида алюминия. Данный метод основан на использовании коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Основным преимуществом метода является его быстродействие – время синтеза занимает менее 1 мс [9]. При этом получаемые продукты отличает их высокая дисперсность. Простота метода заключается в том, что, используя в качестве ствола простую трубу из алюминиевого сплава, в составе которого около 7% магния, и при закачке в камеру-реактор газообразного прекурсора – кислорода, возможно получение уникальных фаз оксида алюминия и шпинели. Синтез оксида алюминия осуществлялся за счет эрозии алюминиевого ствола. При протекании дуги по ускорительному каналу происходит наработка основного материала – алюминия, после чего он выносится в камеру, где вступает в плазмохимическую реакцию с кислородом, образуя требуемый продукт. Для получения более чистого продукта плазмодинамического синтеза было предложено использовать систему с разделением синтезированного продукта на крупную и мелкую фракцию.

Анализ синтезированного таким образом порошка осуществлялся с помощью современных аналитических методик, включающих рентгеновскую дифрактометрию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию.

Расшифровка рентгеновских дифрактограмм (Рис. 1) проведена с помощью программы Search-Match и базы структурных данных PDF2. В результате расшифровки были идентифицированы следующие фазы: нестехиометричный оксид алюминия Al_{2,667}O₄ (№80–1385 – cubic, Fd–3m no.227, a=7,94 Å), шпинель MgAl₂O₄ (№72–6955 – cubic, Fd–3m no. 227, a=7,96 Å) и алюминий Al (№85–1327 – cubic, Fm–3m no. 225, a=4,04940 Å). Рентгеновская дифрактограмма крупной фракции (Рис. 1а) отличатся от дифрактограммы мелкой фракции (Рис. 1б) наличием Al. Используя конструкцию с разделением продукта в процессе опыта, удалось получить материал, состоящий только из оксида алюминия (70%) и шпинели (~28%), а отражения фазы алюминия (~2%) можно отметить на уровне следов.


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов: а) крупная фракция, б) мелкая фракция

Результаты рентгеноструктурного анализа полученного материала мелкой фракции подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены светлопольный и темнопольные снимки, а также электронная микродифракция с представленного скопления. Большая часть продукта имеет форму, близкую к сферической, однако при более детальном рассмотрении частиц в светлом поле, а также в соответствующих темных полях, стоит заметить вполне различимую ограненность. Также можно предположить, что частицы 1-а и 2-а близки к простым формам, соответствующим кристаллографическому классу m-3m кубической сингонии, в том числе гексаоктаэдру, имеющего большое количество граней. Средний размер частиц в продукте варьируется от 50 нм до 250 нм. Электронная дифракция с выделенной области в большинстве своем имеет точечно-кольцевой характер, и ее расшифровка позволяет подтвердить синтез указанных выше фаз.



Рис. 2 – ТЕМ-снимки синтезированного материала

В работе было экспериментально доказана возможность получения оксида алюминия в системе, основанной на использовании импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа. Выявлено, что при использовании системы с выделением мелкой фракции – чистота выхода требуемого продукта увеличивается. В дальнейшем планируется использование данного материала для получения объемных керамических образцов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Pourmortazavi S. M. et al. Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles // Journal of Molecular Structure. – 2015. – T. 1099. – C. 232-238.
- Lu P. J. et al. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics // Journal of food and drug analysis. – 2015. – T. 23. – №. 3. – C. 587-594.
- 3. Кортов В. С. и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. №. 5. С. 916-920.
- Косенко Н. Ф. Реакционная способность алюмооксидных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – №. 7-8. – С. 3-15.
- 5. Зацепин Д. А. и др. Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al₂O₃ // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 11. – С. 2064-2068.
- Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий. – 2013.
- Котов Ю. А., Иванов В. В. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики // Вестник Российской академии наук. – 2008. – Т. 78. – №. 9. – С. 777-787.
- 8. Green J. A. S. Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability. ASM

International, 2007.

 Пат. 137443 РФ. МПК7 Н05Н 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПИНОВАЯ СТРУКТУРА ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА КОБАЛЬТА OPTICAL PROPERTIES AND SPIN STRUCTURE OF OCTAETHYLPORPHYRIN COBALT

Чуб Д.С., Фарберович О.В. Chub D.S., Farberovich O.V. *Россия, Южный федеральный университет*

Международный исследовательский центр «Интеллектуальные материалы», E-mail: dschub@sfedu.ru Представлены результаты теоретического исследования оптических свойств, спиновой структуры и динамики спинового кроссовера в молекуле октаэтилпорфирина кобальта. Получены теоретические оптические спектры для коэффициента экстинкции, показателя преломления и показателя поглощения. Показано, что в случае высокоспинового состояния, при воздействии импульсного магнитного поля в системе происходит спиновое переключение, и система характеризуется большим временем релаксации. В случае низкоспинового состояния система быстро релаксирует в основное состояние. На графике зависимости магнитной восприимчивости χT от температуры отмечена особенность в районе температуры 40К, связанная с переходом между спиновыми состояниями.

The results of a study of optical properties, spin structure and spin dynamics of in the Co-octaethylporphyrin molecule are presented. Theoretical optical spectra of extinction coefficient, absorption coefficient, and refraction index are obtained. It is shown that the spin switching in the case of the high spin state of the Co-octaethylporphyrin molecule is shown to be characterized by a long lifetime in the applied magnetic field. The system in the low spin state quickly reverts to its ground state. It is found that the temperature dependence of magnetic susceptibility is found to shows a feature at near 40 K related to spin transition between two spin states.

Молекулярные магнетики могут быть использованы в качестве кубитов. Каждая молекула позволяет производить запись и считывание информации как в ячейках памяти. Потенциальная плотность записи накопителей на основе молекулярных магнетиков обещает быть достаточно высокой.

Поскольку поведение магнитных центров молекулярных магнетиков сильно зависит от локального химического окружения и характера взаимодействия между мультиплетными центрами, то для кубитов становится актуальным анализ новых типов молекулярных магнетиков на основе монометаллических координационных соединений. Окружение металлического центра в таких материалах варьируется с целью максимизации магнитной анизотропии.

Металлопорфирины обладают уникальными оптическими свойствами, благодаря металлическому центру и полю лигандов, что позволяет создавать локальную анизотропию на магнитном центре. Комплексная диэлектрическая проницаемость является одной из базовых характеристик, теоретическое исследование которой позволяет определить оптические свойства этих материалов. В терагерцовой области для интерпретации оптических свойств наряду с диэлектрической проницаемостью важно знание спиновой структуры и, полученной на её основе, оптической плотности состояний.

Теория функционала плотности является на сегодняшний день наиболее популярным подходом к моделированию электронной структуры периодических материалов, молекул и наноструктур. Однако область действия этого метода формально ограничивается свойствами основного состояния. Поскольку для получения оптических свойств необходимо рассчитывать возбужденные состояния, то более подходящим будет GW приближение, основанное на функции Грина G и экранированном кулоновском потенциале W. Создание материалов для спинтроники требует детальной информации о спиновой динамике систем в терагерцевом диапазоне, которую невозможно получить стандартными измерениями намагниченности. Для изучения таких свойств необходима совокупность магнето-оптических методов.

Расчет энергетического спектра в терагерцевой области требуется учета спиновой структуры материалов. Низкоэнергетические возбужденные состояния магнитной системы можно описать в рамках обобщенного спинового гамильтониана. Метод неприводимых тензорных операторов применяется для учета спиновой симметрии системы и сокращения времени, необходимого для преобразования матриц.

Получен спектр комплексной диэлектрической проницаемости в рамках GW приближения методом присоединенных плоских волн. Проведен анализ на сходимость результатов GW расчетов в зависимости от: радиуса сферы вокруг атома кобальта, в которой будут проводиться расчеты, параметров элементарной ячейки, количества k-точек, количества зон и значения комплексного параметра смещения в преобразовании Крамерса-Кронига.

Расчеты проводились как с учетом эффектов локального поля, так и без него. Результаты показали, что учет эффектов локального поля влияет на форму спектра комплексной диэлектрической проницаемости октаэтилпорфирина кобальта. Также учет эффектов локального поля был выполнен в рамках, как приближения случайных фаз, так и нестационарного функционала плотности. Результаты, полученные с помощью этих двух приближений, в целом, довольно хорошо согласуются.

Получены теоретические оптические спектры для коэффициента экстинкции, показателя преломления и показателя поглощения.

На рисунке 1 приведено сравнение теоретических спектров поглощения октаэтилпорфирина кобальта с экспериментальными спектрами поглощения кобальтсодержащих полимеров и раствора октаэтилпорфирина кобальта в толуоле. На спектрах отмечается пик в районе 3,8 эВ, который можно объяснить оптическим межзонным переходом.



Рис. 1. Сравнение теоретического спектра поглощения октаэтилпорфирина кобальта (черный) и экспериментальных спектров поглощения кобальтсодержащих металлополимеров на основе порфиринов (красный) и раствора октаэтилпрофирина кобальта в толуоле под воздействием азота (зеленый).

Рассматривается спиновая структура октаэтилпорфирина кобальта. Описывается спиновый гамильтониан системы и перечислены составляющие. Поскольку рассматривается монометаллическая

магнитная молекула, то при определении спинового гамильтониана будет учитываться только операторы расщепления в нулевом поле, зеемановского расщепления и взаимодействия с нестационарным внешним потенциалом электромагнитного взаимодействия.

$$\widehat{H}_{spin}^{(o)} = \widehat{H}_{ZFS} + \widehat{H}_{ZEE} + \widehat{H}'(t)$$

Геометрическая оптимизация молекулы и определение параметров анизотропии были выполнены в программном комплексе ADF.

В нашей работе для описания функции диэлектрической проницаемости используется модели Друде, согласно которой диэлектрическая функция состоит из тензора диэлектрической проницаемости Друде $\tilde{\epsilon}_{r}^{Drude}(\omega)$ и тензора поляризуемости $\alpha_{r}^{spin}(\omega)$:

$$\epsilon_x(\omega) = \tilde{\epsilon}_x^{Drude}(\omega) + \alpha_x^{spin}(\omega)$$

На теоретическом спектре спиновой плотности октаэтилпорфирина кобальта следует отметить пики в районе 150 и 280 мэВ. Пики спиновой плотности соответствуют спиновым переходам с низкоспинового состояния октаэтилпорфирина кобальта, на высокоспиновое. Переход из одного состояния в другое можно рассматривать как внутриионный переход электронов, происходящий с изменением ориентации и энергии их спинов.

Взаимодействие внешнего нестационарного функционала с магнитным полем описывается уравнением Ландау-Лифшица с учетом диссипативных эффектов:

$$\frac{\partial \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle}{\partial t} = \frac{1}{1 + \lambda^2} \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \times \mathbf{H}_{eff}^x - \frac{\lambda}{1 + \lambda^2} \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \times (\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \times \mathbf{H}_{eff}^x)$$

В котором все электроны рассматриваются как единичный спин во внешнем эффективном поле, учитывающем стационарное зеемановское расщепление и нестационарный электромагнитный потенциал.



Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости молекулы октаэтилпорфирина кобальта

На основе рассчитанных энергетических уровней спиновой структуры получена температурная зависимость магнитной восприимчивости, представленная на рисунке 2. Отмечена особенность в районе 40К, связанная со спиновым кроссовером из основного магнитного состояния в возбужденное состояние. Рассчитана спиновая динамика спинового магнитного момента молекулы в терацергевом импульсном магнитном поле. Показано, что система в основном магнитном состоянии быстро релаксирует в основное состояние, тогда как система в возбужденном магнитном состоянии остается в релаксирует в течение большого промежутка времени.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ СРЕД С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ НАНОКОМПОЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

STUDY OF INTERACTION OF AQUEOUS MEDIA WITH NANOCOMPOSITE SUPERHYDROPHOBIC COATINGS ON VARIOUS MATERIALS AT NEGATIVE TEMPERATURES

Чулкова E.B.*, Емельяненко К.А., Бездомников А.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Elizaveta V. Chulkova*, Kirill A. Emelyanenko, Alexey A. Bezdomnikov, Alexandre M. Emelyanenko and Ludmila B. Boinovich

Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; * e-mail: chulkova_liza@mail.ru

Исследованы параметры смачивания и работа адгезии капель переохлажденной воды к супергидрофобным покрытиям, определяющие противообледенительные свойства исследованных материалов при отрицательных температурах. Исследования проводились на покрытиях, нанесенных на силоксановую резину П3303 и алюминиевый сплав АМг2 в интервале температур +25÷-17°C. Показано, что сохранение высоких углов смачивания и низких величин работы адгезии при низких отрицательных температурах в значительной степени определяется механической стойкостью текстуры и химической стойкостью супергидрофобного покрытия.

We have investigated the parameters defining the anti-icing efficiency of the superhydrophobic coatings at negative temperatures, in particular, the wettability parameters and the work of adhesion of supercooled water droplets to the materials studied. The coatings were fabricated on a surface of siloxane rubber P3303 and aluminum alloy AMg2 in the temperature interval from +25 to -17 °C. Our results show that the preservation of high contact angles and low values of work of adhesion at negative temperatures is mainly determined by the mechanical durability of the surface texture and by the chemical stability of the superhydrophobic coating.

Строительные конструкции, инженерные коммуникации, машины и механизмы, эксплуатирующиеся в открытых погодных условиях, постоянно контактируют с водными средами, попадающими на поверхность в виде атмосферных осадков. При таком контакте на поверхности материалов происходит целый ряд нежелательных физико-химических процессов, таких коррозия, как снижение прозрачности светопроводящих конструкций, обледенение, механическое разрушение поверхностного слоя. Особенно тяжелые последствия для экономики связаны с взаимодействием водных сред с поверхностью материалов при низких отрицательных температурах или при циклической вариации температуры вблизи нуля. Так, например, только в связи с атмосферным обледенением, большие экономические потери несут авиация, судоходство, электроэнергетика, ветро- и гидроэнергетика. Как было показано в литературе в последние годы, нанесение супергидрофобных покрытий на поверхность материалов является одним из наиболее перспективных направлений в борьбе с обледенением и коррозией. Однако требуются обширные и детальные исследования для понимания механизмов взаимодействия супергидрофобных покрытий с водной средой при отрицательных температурах, высоких влажностях и длительном контакте с водными средами, а также влияния этого взаимодействия на функциональные свойства самих материалов. В данной работе мы впервые представляем результаты исследований адгезии воды и льда и характера смачивания супергидрофобных покрытий на алюминиевом сплаве и силоксановой резине каплями переохлажденной воды при различных

отрицательных температурах.

Для получения супергидрофобных покрытий с уникальными параметрами смачивания на металлических и полимерных материалах был разработан метод получения многомодальной шероховатости поверхности, основанный на применении наносекундной лазерной обработки. Для исследуемых в данной работе коммерческой композиционной силоксановой резины П3303 и алюминиевого сплава AMr2 были подобраны режимы лазерного текстурирования и методы нанесения гидрофобного агента - метокси-{3- [(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)-окси]-пропил}-силана, приводящие к ковалентному связыванию последнего с текстурированной поверхностью. Углы смачивания и скатывания, полученные на указанных подложках при комнатной температуре, представлены в таблице 1, а микрофотографии поверхности супергидрофобных образцов даны на рис.1.

				Силоксановая	
Параметр	Силоксанова я резина без обработки	АМг2 без обработк и	Силоксановая резина после лазерного текстурирования	резина после лазерного текстурирования и хемосорбции фтороксисилана	АМг2 после лазерного текстурирования и хемосорбции фтороксисилана
Угол смачивания	112.0±2.3°	55.4±2.5 °	160.0±2.5°	168.0±2.5°	171.6±1.2°
Угол скатывания	Нет скатывания	Нет скатыван ия	9±3°	3±1°	1.4±0.5°

Таблица 1. Параметры смачивания исследованных образцов

Полученные данные показывают, что текстурирование поверхности с последующей хемосорбцией фтороксисилана позволяет перевести поверхность алюминиевого сплава из гидрофильного в супергидрофобное состояние. Текстурирование силоксановой резины, исходно являющейся гидрофобным материалом, сопровождается переходом от гидрофобного к супергидрофобному состоянию. При последующем нанесении монослоя фтороксисилана, происходит химическое связывание молекул гидрофобного агента с поверхностью и, одновременно, кросс-сшивка соседних молекул в монослое, с образованием силоксановой связи. Образующийся двумерный полимер, с одной стороны, снижает поверхностную энергию материала и увеличивает угол смачивания, с другой стороны, выполняет роль армирующего слоя для нанотекстуры, значительно повышая механическую стойкость супергидрофобного покрытия.



Рис 1. СЭМ изображения поверхности супергидрофобных покрытий на АМг2 (a,b) и силоксановой резине (c,d) при различных увеличениях. Длина масштабной линейки: 10 мкм (a), 100 нм (b), 10 мкм (c) и 100 нм (d).

Оценка работы адгезии капель переохлажденной воды к супергидрофобной подложке при различных температурах проводилась на основе уравнения Юнга-Дюпре, которое требует измерений угла оттекания и

поверхностного натяжения капли в процессе охлаждения. Для исследования указанных параметров переохлажденных водных капель использовались установки, разработанные в лаборатории ранее [1, 2]. Результаты измерений углов смачивания представлены на рис. 2. Анализ полученных данных показывает, что супергидрофобные покрытия на алюминиевом сплаве сохраняют очень высокие значения углов смачивания даже при низких отрицательных температурах. Для покрытий на силоксановой резине падение углов в процессе снижения температуры значительно больше.



Рис.2. Изменение углов смачивания на супергидрофобных покрытиях на П3303 (a) и на АМг2 (b). Красные треугольники (a) - углы смачивания на текстурированной резине без фтороксисилана, синие ромбы (a) – углы на резине с хемосорбированным гидрофобным агентом. Синие квадраты (b) - углы смачивания на супергидрофобном AMr2, красные ромбы - поверхностное натяжение капли.



При этом, для текстурированного слоя силоксановой резины с хемосорбированным фтороксисиланом падение угла менее значительно и не приводит к потере супергидрофобного состояния, что мы связываем с армирующими и барьерными свойствами полимеризованного слоя гидрофобного агента. Измеренные значения работы адгезии для переохлажденных капель воды на супергидрофобном образце силоксановой резины с закрепленной текстурой (Рис.3) показали, что работа адгезии увеличивается с уменьшением температуры, однако она остается значительно ниже, чем для необработанного образца.

Данные по прочности адгезионного контакта льда к исходной резине и супергидрофобным покрытиям на силоксановой резине при температуре T=-10°C (Табл. 2), также указывают на значительно лучшие противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий с механически стойкой нанотекстурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 14-13-01076).

Таблица 2 . Адгезионная прочность контакта льда к супергидрофобному покрытию при T=-10°C в условиях нормального отрыва					
Образец	Прочность адгезионного контакта, кПа				
Текстурированная силоксановая резина	399±200				
Текстурированная резина с хемосорбированным армирующим слоем фтороксисилана	70±17				

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. //Приборы и техника эксперимента, 2002, №1. С. 52-57.
- 2. L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, V.V. Korolev, A.S. Pashinin. Langmuir, 2014, 30 (6), pp 1659–1668.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА КИСТАЛЛИЧНОСТЬ И КОЛЛОИДНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА.

THE EFFECT OF HYDROGEN PEROXIDE ON THE CYSTALLINE AND COLLOIDAL STABILITY OF NANO-DIMENSIONAL TITANIUM DIOXIDE.

Шабанов Н.С., Асваров А.Ш., Рабаданов К.Ш. Shabanov NS, Asvarov A.Sh., Rabadanov K.Sh. *Россия, Дагестанский научный центр РАН Аналитический центр коллективного пользования,* shabanov.nabi@yandex.ru

Данная работа посвящена изучению влияния пероксида водорода на структурные свойства диоксида титана и его коллоидных растворов. Показано, что при обработке нанопорошков диоксида титана перекисью водорода в системе образуется устойчивые пероксотитановые комплексы, который в результате отжига при низких температурах (t ~120°C) формирует собственную кристаллическую структуру в фазе -анатаз.

This work is devoted to the study of the effect of hydrogen peroxide on the structural properties of titanium dioxide and its colloidal solutions. It is shown that when processing nanopowders of titanium dioxide with hydrogen peroxide, stable peroxotitanium complexes are formed in the system, which, as a result of annealing at low temperatures (t ~ 120 ° C), forms its own crystalline structure in the phase-anatase.

Получение высокодисперсных коллоидных смесей диоксида титана является объектом постоянного интереса исследователей, ввиду его уникальных фотохимических свойств, низкой стоимости, химической стабильности и экологичности. Новые тенденции в химической технологии производства различного вида топливных элементов требуют получения новых высокоактивных фотокаталитических материалов, способных преобразовывать солнечную энергию, направляя её на разложение органических токсикантов, конверсию горючих газов и жидкостей, получение биотоплива и преобразования в электроэнергию.[1]

Важной особенностью при формировании наноструктурированных покрытий с заданной топологией является создание подходов по получению жидкофазных коллоидных растворов на основе полупроводниковых частиц. В большинстве случаев эта задача решается обнаружением одного или нескольких синтетических подходов отличающиеся используемыми прекурсорами и условиями проведения синтеза [2]. Учитывая высокий показатель преломления диоксида титана и поглощение в УФ области электромагнитного излучения, он является одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводников для использования в оптоэлектронике, таких как солнечные батареи.[3]

Как известно,[4] с повышением кристалличности диоксида титана заметно увеличивается его фотоактивность. В связи, с чем получение стабильных коллоидных суспензии высококристалличного диоксида титана является актуальной задачей, решение которой позволит получать качественные фотоактивные, полупроводниковые покрытия, при низкотемпературном формировании на термочувствительных материалах, что приведет к большей эффективности устройств на основе гибких полимерных подложек.

В данной работе синтезированные гидротермальным методом порошки спекали при 500°С в течение часа для повышение кристалличности структуры диоксида титана. Так, удельная поверхность порошков до и

после прокаливания составляет 260 и 80 м²/г соответственно, вследствие принятия более агломерированной формы обусловленной спеканием наночастиц. В результате чего формируются высококристалличный диоксид титана, однако, не устойчивый в коллоидных системах. Для повышения коллоидной устойчивости высококристалличный диоксид титана обрабатывали пероксидом водорода 30%, путем добавления различных объемов к 5 граммам нанопорошка, при интенсивном перемешивании в течение 2 часов. Полученную суспензию доводили водой до объема 100мл с последующей ультразвуковой обработкой в течение 15мин. Устойчивость суспензий оценивалась гравиометрическим анализом в течение 14 дней, отбором проб на 2, 6, 10, 14 день (Fig. 1).

Как видно из рисунка с увеличением доли пероксида водорода до 24 мл/г, наблюдается повышение коллоидной устойчивости нанопорошков диоксида титана на 14 день эксперимента от 3,6 до 85% от первоначальной массы, что может быть связанно с уменьшением размера частиц и увеличением доли водорастворимого пероксокомплекса в результате реакции.



Figure 1. Коллоидная стабильность диоксида титана обработанного пероксидом водорода 30%, при различных соотношениях(H₂O₂:TiO₂, ml/g):a-0; b-4; c-8; d-12; e-16; f-20; g-24.

Для исследования структурных изменений диоксида титана после обработки пероксидом водорода 10 мл суспензии высушивали течении 3 часов, при температуре 120°С до образования сухого остатка, который подвергался рентгеноструктурному исследованию (Fig. 2).

Так на рис 2 изображены дифрактограммы исследуемых порошков, в которых можно наблюдать четкую зависимость влияния пероксида водорода на структурные свойства диоксида титана.



Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы диоксида титана обработанного пероксидом водорода 30%, при различных соотношениях (H2O2:TiO2, ml/g): a-0; b-4; c-8; d-12; e-16; f-20; g-24.

Как видно из рисунка с увеличением объема пероксида водорода до 12мл/г (d) происходит снижение интенсивности всех пиков, при этом дальнейшее увеличение доли H2O2 приводить к роста пиков на дифрактограммах диоксида титана.

Результаты рентгеноструктурного анализа могут быть связаны с двумя процессами, протекающими в результате химической (H₂O₂) и термической (при 120°C) обработки диоксида титана. Так, с увеличением доли H₂O₂ до 12мл/г связано, преимущественно, с разрушением кристаллической структуры и уменьшением размеров наночастиц диоксида титана с образованием пероксокомплекса, который в результате отжига, при 120°C формирует собственную кристаллическую структуру в фазе анатаз. Увеличение кристалличности при низкой температуре спекания для образцов с высоким содержанием пероксокомплексов, на наш взгляд, так же обусловлено наличием в них не прореагированного с пероксидом водорода кристаллического диоксида титана, которые выступают в качестве центров формирования кристаллов из аморфного пероксотитанового комплекса.

В результате с увеличением количества пероксида водорода также увеличивается доля пероксокомплекса, который формирует новую кристаллическую структуру, [4] увеличивая, таким образом, кристалличность образцов.

Таким образом, пероксотитановый комплекс сформированный в результате обработки пероксидом водорода, выступает в качестве диспергирующего агента и прекурсора для формирования кристаллической структуры диоксида титана.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Truijen I, Van Bael M K, Van den Rul H, D'Haen J and Mullens J 2007 J. Sol-Gel Sci. Technol. 41 43-8].
- Arin M, Lommens P, Hopkins SC, Pollefeyt G, Van der Eycken J, Ricart S, Granados X, Glowacki BA, Van Driessche

 Deposition of photocatalytically active TiO2 films by inkjet printing of TiO2 nanoparticle suspensions
 obtained from microwave-assisted hydrothermal synthesis. Nanotechnology. 2012.
- 3. Chak K Chanandothers, Effects of Calcination on the Microstructures and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Powders Prepared by Vapor Hydrolysis, 72, 1999, 566–72.
- Wu, J.-M. Large-Scale Preparation of ordered titania nanorod swithenhanced photocatalytic activity / J.-M. Wu, T.-W. // Langmuir. – 2005. – V. 21, N. 15. – P. 6995–7002

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ, ВЫЗВАННОЙ ПОДЛОЖКОЙ, НА ПРОВОДИМОСТЬ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАНГАНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК.

STRAIN EFFECT ON RESISTIVITY OF MANGANITE THIN FILM.

Шайхулов Т.А.¹, Шахунов В.А.¹, Демидов В.В.¹Овсянников, Г.А.¹,

Андреев Н.В.², Пестун А.Е.², Свиридова Т.А.², Преображенский В.Л.^{3,4}

Shayhulov. TA¹, Shakhunov VA.¹, Demidov V.V.¹, Ovsyannikov GA¹, Andreev N.V.², Pestun A.E.², Sviridova. TA²,

Preobrazhensky V.L.^{3,4}

1- Россия,1 - ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, shcaihulov@hitech.cplire.ru

2 - Россия,Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва 119049,

Россия 3 - Волновой центр, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН,, Москва,

France 4 - University of Lille, CNRS, Centrale Lille,,

Проводилось комплексное изучение электрофизических и магнитных характеристик эпитаксиальных

манганитных пленок La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ (LBMO) в условиях кристаллической структуры напряженности, вызванной несоответствием между параметрами LBMO кристалла и подложки. Эпитаксиальные тонкие пленки толщиной 40-100 нм были выращенны с помощью лазерной абляции при температуре 700-800С в чистом кислороде под давлением 0.3-1 Мб на подложках (110) NdGaO3, (001)SrTiO3 (001)LaAlO3 и (001)LSAT (((LaAlO₃)_{0.3}+(Sr₂AlTaO₆)_{0.7}) Показано, что температурная зависимость сопротивления пленки в низкотемпературной области не зависит от прочность пленки и находится в хорошем согласии с расчетом, которая учитывает взаимодействия носителей с магнитными возбуждениями в присутствии сильно коррелированных электронов.

A complex study of the dc and magnetic characteristics of epitaxial manganite films $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (LBMO) was carried out under conditions of the crystal structure tension caused by a mismatch between the parameters of the LBMO crystal and the substrate. The epitaxial thin films with the thickness 40-100 nm were growth by laser ablation at T=700-800C in pure oxygen pressure 0.3-1 mB.(110) NdGaO3, (001)SrTiO3 (001)LaAlO3 μ (001)LSAT((LaAlO₃)_{0.3}+(Sr₂AlTaO₆)_{0.7}) substrate are used. It is shown that the temperature dependence of the film resistance in the low-temperature region does not depend on the film strength and is in good agreement with the calculation that takes into account the interaction of carriers with magnetic excitations in the presence of strongly correlated electron states.

Редкоземельные манганитные перовскиты со структурой Re_{1-x}A_xMnO₃ (Re – редкоземельные материалы типа La или Nd), а A- щелочноземельные металлы типа Sr, Ca, Ba) демонстрируют широкий набор необычных электрических и магнитных свойств, включая эффект колоссального магнитосопротивления (см., обзор [1]). Параметры эпитаксиальных пленок этих материалов очень часто существенно отличаются от свойств монокристаллов. Как было показано [1, 2], причиной изменения электрических и магнитных параметров является напряжение в пленках, вызванное рассогласованием с подложкой, на которую нанесена пленка. Наблюдалась корреляция между уровнем механических напряжений в манганитных пленках, положением максимума на температурной зависимости их сопротивления T_м и величиной магнитосопротивления.

Методика эксперимента и экспериментальные образцы

Эпитаксиальные LBMO пленки толщиной 40-150 нм напылялись на подложки (001)LaAlO3 (LAO), (001)SrTiO3 (STO), (110)NdGaO3 (NGO), (001) ((LaAlO3)0.3+(Sr2AlTaO6)0.7) (LSAT), с помощью лазерной абляцией во вне осевой (off axis) геометрии при температуре 600-800°С и давлении кислорода 0,2-0.5 мБар. Мишени изготавливались из смеси порошков La2O3, BaCO3 и MnCO3 по керамической технологии.

2. Кристаллографические параметры

Параметр межплоскостного расстояния в пленках LBMO вдоль нормали к плоскости подложки а_⊥ и постоянная решетки подложки а_s определялись по 2 Θ/ω дифрактограммам рентгеновского сканирования. На рис.1 показаны 2 Θ/ω дифрактограммы для пленок LBMO/LAO. а_⊥ пленки LBMO сильно зависят от а_s подложки. Параметр пленки в плоскости, определенный из асимметричных дифракционных пиков близок к значению, определяемому значением в кристаллах. Эти измерения указывают на то, на границе подложка/пленка происходит достаточно быстрая релаксация параметра LBMO пленки.

Следовательно, выращенные манганитные пленки находятся под действием вызванных взаимодействием с подложкой механических напряжений: сжимающих напряжений для все используемых подложек. Двуосные напряжения в плоскости подложки приводят к искажению кристаллической решетки пленок в перпендикулярном направлении.

Значения возникающих в пленке напряжений в плоскости подложки ε_{||}=(a_{||}-a_{LBMO})/a_{LBMO} и в перпендикулярном направлении ε_⊥=(a_⊥-a_{LBMO})/a_{LBMO} представлены в таблице 1. Там также приведены значения эффективного объема V_{eff}=a_{||}²a_⊥.



Мы отметили что параметр кристаллической решетки пленок LBMO (V_{eff}) не сохраняется при изменении подложки. При малых искажениях меняются: точка Кюри (T_c) и другие магнито-транспортные параметры манганита, зависящие от двух параметров: объемное искажение: $\varepsilon_b=2\varepsilon_{||}+\varepsilon_{\perp}$ и двуосных искажений $\varepsilon^*=(\varepsilon_{\perp}-\varepsilon_{||})\sqrt{2/3}$ [3]. Искажения объема решетки приводят к увеличению или уменьшению T_c в зависимости от знака искажения, но двухосное искажение всегда уменьшает T_c.

Subst.	a _s , nm	a⊥, nm	€⊥, %	€∥, %	Т _{мі} "К
NGO	0.386	0.391	-0.20	-0.84	259
LAO	0.379	0.393	0.69	-2.79	278
ST0	0.391	0.393	0.78	1.12	287
LSAT	0.387	0.396	1.65	-0.64	256

Таблица 1. Кристаллографические параметры пленок

 a_s – параметр псевдокубической элементарной ячейки подложки, a_{\perp} -межплоскостное расстояние в LBMO пленке перпендикулярно плоскости подложки, $\Delta \omega$ -полуширина кривой качания, V_{eff} – эффективный объем кристаллической ячейки, ϵ_{\perp} -напряжение пленки LBMO вдоль нормали к подложке, ϵ_{\parallel} - напряжение пленки LSMO в плоскости подложки. T_{MI} – температура, при котором наблюдается максимальное значение сопротивления, ρ_{100} –удельное сопротивление пленки при T=100K.

3. Температурная зависимость сопротивления

Наибольшее значение *Т_M*=283 К наблюдалось для LBMO, выращенных на подложках STO. Однако даже в случае малого рассогласования подложки и пленки -0,13% Т_м пленки на несколько градусов ниже значений для стехиометрических монокристаллов LBMO. Возможно, понижение *Т_M* обусловлено относительно низкой концентрацией носителей в пленках LBMO из-за уменьшения содержания Ва [4,5].



Наименьшее значение ρ_0 =2,3 10⁻³ Ω ст наблюдается для пленок LBMO/STO, которые выращены на подложках STO, имеющих наименьшее рассогласование кристаллической решетки подложки и пленки. Полученные значения ρ_0 в несколько раз больше, чем для монокристаллов в несколько раз[4]. В пленках LBMO/LAO увеличение ρ_0 может быть обусловлено двойникованием подложки, приводящее к уширению кривой качания. Анализ температурных зависимостей сопротивления наших пленок показал, что в области температур (100-250K) ρ (T) пленок LBMO/STO с хорошей точностью описывается выражением степенным полиномом, который учитывает влияние рассеяния на дефектах и примесях, а также электрон-электронного и электрон-магнонных взаимодействий. при значениях ρ_1 =9 10⁻⁹ Ω ст K⁻² и ρ_2 = 4 10⁻¹³ Ω ст K^{-4.5} при ρ_0 =2,3 10⁻³ Ω ст.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. A.-M. Haghiri-Cosnet and J.P.Renard. J. Phys D:Appl. Phys. 36, R127 (2003)
- Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, Ю.А. Игнатов, В.В. Демидов, С.А. Никитов. ЖЭТФ, 135, 56 (2009)
- 3. AJ. Millis, T.Darling, A. Migliori. J. Appl. Phys. 83, 1588 (1998)]
- 4. Р.В. Демин, Л.И. Королева, А.З. Муминов, Я.М. Муковский. Физика твердого тела 48, 305 (2006)
- 5. Ю.А. Бойков. В.А. Данилов. Физика твердого тела 50, 92 (2008)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕНОК FEZRNO INFLUENCE OF MAGNETIC SPUTTERING CONDITIONS ON THE PHASE-STRUCTURAL STATE OF FEZRNO FILMS

Шефтель Е.Н.¹, Теджетов В.А.¹, Дьячков А.Л.², Харин Е.В.¹, Усманова Г.Ш.¹,

Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Dyachkov A.L., Harin E.V., Usmanova G.Sh,

Россия, 1 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,

2 - Институт теоретической и прикладной электродинамики PAH, velmurad@yandex.ru

В работе исследовано влияние режимов магнетронного напыления и отжига на химический состав и фазово-структурное состояние пленок FeZrNO. Показано, что полученные пленки характеризуются высокой химической однородностью незначительным содержанием примесей и, в зависимости от содержания N, либо нанокристаллической (OUK a-Fe(Zr,N)), либо рентгеноаморфной структурой. Установлено, что отжиг приводит к кристаллизации рентгеноаморфной фазы и образованию дополнительных ГЦК фаз ZrO₂ и/или Fe₄N.

The influence of the magnetron sputtering and annealing regimes on the chemical composition and the phase-structure state of FeZrNO films is investigated. It is shown that the films are characterized by high chemical homogeneity with insignificant content of impurities. The films have either nanocrystalline (bcc Fe (Zr, N)) or amorphous structure, depending on the N content. It was found that annealing leads to crystallization of the

amorphous phase and the formation of additional phases of fcc ZrO₂ and/or Fe₄N.

Высокоиндукционные магнитомягкие нанокристаллические плёнки на основе Fe являются перспективными материалами для создания миниатюрных высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей широкого спектра применения. Основными требованиями к таким материалам являются высокая индукция насыщения (Bs), низкая коэрцитивная сила (Hc), высокая механическая твёрдость и износостойкость, а также термическая стабильность. Для получения требуемых свойств в пленках формируется нанокристаллическая структура, представляющая собой фазу на основе ОЦК α-Fe, обладающей одним из наиболее высоких значений Bs, дисперсно упрочненную, высокотвердыми, термодинамически стабильными фазами MeX(бориды, оксиды, нитриды металлов IVb группы периодической системы).

Для получения пленок FeZrN с указанными свойствами в работе использовался метод магнетронного DC распыления мозаичной мишени FeZr на стеклянные подложки. Мишень представляла собой Fe диск диаметром, с равномерно расположенными в зоне эрозии чипами Zr. Для введения азота в пленки, напыления производились в газовой атмосфере Ar+N₂ с различным объемным соотношением N₂/Ar (от 5 до 25%, табл. 1). Все полученные пленки были отожжены в вакууме (p=2÷3*10⁻⁶ мм.рт.ст.) при температурах 300, 500 и 600°C для исследования термической стабильности фазового состава и возможности его модификации.

Химический анализ пленок, выполнялся методом Оже, с послойным травлением до подложки и шагом по глубине 20 нм. Фазовый анализ и анализ тонкой структуры пленок (размер зерна, микродеформация в зерне) осуществлялся методом рентгеновской дифракции в геометрии Брэгга-Бретано с применением полнопрофильного метода Ритвельда.

По результатам химического анализа (табл. 1), в исследованных пленках присутствуют Fe,Zr,N,O. Из профилей распределения, полученных из послойного Оже-анализа следует, что компоненты распределены по глубине достаточно равномерно, а толщина напыленных пленок составляет от 0,4 до 1,2 мкм. При увеличении содержания N₂ в рабочей газовой смеси (от 5 до 25 об.%) количество N₂ в плёнках возрастает (с 14 до 32 ат.%).

Рентгеновские исследования показали, что в пленках в исходном состоянии формируется либо ОЦК фаза, представляющая собой твердый раствор Zr и N в α-Fe, либо рентгеноаморфная фаза, обогащенная Fe. В пленках I и II, полученных при 5 и 13% N₂ в газовой среде формируются нанокристаллическая фаза ОЦК α-Fe(Zr,N), с размером зерна 7 и 4 нм и периодом решетки 2,898 и 2,913Å, соответственно, а в пленках III и IV, полученных при 17 и 25% N₂ обладают рентгеноаморфной структурой (рис. 1, табл. 1). Это свидетельствует о том, что при формировании структуры плёнок, полученных при напылении, по мере увеличения концентрации азота происходит переход от процессов обогащения ОЦК твердого раствора азотом и усиления дисперсности этой фазы, к аморфизации структуры пленок.

Отжиг нанокристаллических пленок I и II приводит к обеднению ОЦК твердого раствора легирующими элементами, о чём свидетельствует уменьшение периода решетки с 2,898 до 2,874 Å (пленки I) и с 2,913 до 2,866 Å (пленки II), и к небольшому увеличению размера зерна ОЦК фазы с 6,9 до 11,8 нм (пленки I) и с 4,0 до 7,8 нм (пленки II, табл. 1). При температуре отжига 600°С образуются фазы Fe₄N и ZrO₂ с ГЦК структурой в количестве менее 10 об.%. Анализ тонкой структуры этих фаз затруднён в связи с малым количеством соответствующих им дифракционных максимумов и их низкой интенсивностью.

Рентгеноаморфные плёнки III, после отжига при температуре 300°С, кристаллизуются в виде фазы ОЦК α-Fe(Zr,N) и небольшого количества (<10 об.%) ГЦК Fe₄N. Повышение температуры отжига приводит, также как и в плёнках I,II, к обеднению твердого раствора по Zr и N (*а* уменьшается с 2,886 до 2,873 Å), к росту зерна (с 2,8 до 8,1 нм) и появлению дополнительной фазы ГЦК ZrO₂.

Пленки IV, также характеризующиеся в исходном состоянии рентгеноаморфной структурой, сохраняют её после отжига при 300°C. И лишь при 500°C в этих пленках образуется нанокристаллическая (4.8 нм) фаза Fe₃N с ГПУ структурой, характеризующаяся периодом решетки *а/с*=4.649/4.349 Å, соответствующим химическому составу близкому к границе области гомогенности этой фазы на равновесной диаграмме Fe-N, что подтверждается результатами химического анализа. Отжиг при 600°C приводит к отделению пленки IV от подложки.

Таким образом, использованная в работе технология напыления позволяет получать пленки однородного химического состава по толщине, характеризующиеся, в зависимости от концентрации азота, нанокристаллической структурой с термически стабильным зерном размера 4÷12 нм, или аморфной структурой, которая преобразуется при отжиге в нанокристаллическую с размером зерна ОЦК фазы 3÷8 нм.



Рис. 1 – Дифрактограммы плёнок FeZrNOB исходном состоянии

Пленка	Хим состав	Torregues	Фазовый состав	Параметры фаз				
$(\%N_2 B)$ at.%		°C			D,	<3>		
газ. атм.)		Ū	[001/0]	a/c, A	HM	%		
		Исх.	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,898	6,9	0,257		
	Fe _{72.5} Zr _{9.5} N _{13.8} O _{3.4}	300	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,882	7,6	0,177		
		500	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,875	8,4	0,102		
I (5)			+ ГЦК Fe4N [<10]	—	_	_		
			ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,874	11,8	0,252		
		600	+ ГЦК Fe4N [<10]	—	—	_		
			—	_	_			
	Fe _{60.2} Zr _{11.6} N _{25.0} O _{2.6}	Исх.	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,913	4,0	0,281		
		300	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,875	4,7	0,091		
II (13)		500	ОЦК а-Fe [~100]	2,866	6,2	0,107		
		(00	ОЦК а-Fe(Zr,N) [~100]	2,872	7,8	0,023		
	000	+ ГЦК ZrO ₂ [<10]	—	_	_			
		Исх.	Рентгеноаморфная фаза					
(%N ₂ в газ. атм.) I (5) II (13) III (17) IV (25)	Fe65.5Zr5.9N26.1O1.3	300	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,886	2,8	0,083		
			+ ГЦК Fe4N [<10]	—	_	_		
$\mathrm{III}(17)$		500	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,891	4,1	0,579		
$\operatorname{III}(17)$			+ ГЦК Fe4N [<10]	—	_	_		
		600	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,873	8,1	0,053		
			+ ГЦК Fe4N [<10]	—	_	_		
			+ ГЦК ZrO2 [<10]	—	—	—		
	Fe _{56.8} Zr _{9.5} N _{31.6} O _{1.2}	Исх.	Рентгеноаморфная фаза					
IV (25)		300	Рентгеноаморфная фаза					
			ГПУ Fe ₃ N[~100]	4.649/	4.8	0.120		
		500	+	4.349				
			ГЦК Fe4N [<10]	-	_	-		

Таблица 1 – Результаты химического и фазового анализа плёнок FeZrNO

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, КООРДИНИРОВАННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА И ВОДОРОДА

NEW SUPRAMOLECULAR NANOPORISTIC MATERIALS BASED ON CARBON NANOTUBE ARRAYS COORDINATED BY CYCLIC HYDROCARBONS FOR METHANE AND HYDROGEN STORAGE

Школин А. В., Фомкин А. А., Яковлев В. Ю.

Shkolin A. V., Fomkin A. A., Yakovlev V. Yu.

Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: batrakovamk@mail.ru

Предложена методика самоорганизации углеродных нанотрубок в массив при помощи молекул координаторов и развития вторичной пористости в полученных супрамолекулярных структурах. Численным методом молекулярной динамики показан процесс образования супрамолекулярных структур и произведена оценка эффективного радиуса нанопор в образованных супрамолекулярных структурах. Рассчитана адсорбция метана и водорода на модельных системах. Показано, что вторичная пористость, образуемая за счет координации нанотрубок в массивы посредством молекул координаторов – циклических углеводородов, позволяет аккумулировать энергетически важные газы на уровне лучших промышленных адсорбентов.

A method for self-organizing carbon nanotubes into an array is proposed with the help of coordinator molecules and the development of secondary porosity in the resulting supramolecular structures. The method of molecular dynamics shows the process of formation of supramolecular structures and the effective radius of nanopores in the formed supramolecular structures is estimated. Adsorption of methane and hydrogen on model systems is calculated. It is shown that the secondary porosity, formed due to the coordination of nanotubes in arrays by means of coordinator molecules – cyclic hydrocarbons, allows accumulating energetically important gases at the level of the best industrial adsorbents.

Одним из наиболее перспективных типов материалов для решения задачи аккумулирования энергетически важных газов являются углеродные нанотрубки [1]. При этом существенного повышения адсорбционной емкости можно добиться, упорядочивая нанотрубки в заданном порядке (например, в триангулярную или решетчатую упаковку). Подобные массивы из нанотрубок, по оценкам разных авторов позволят «с запасом» решить поставленные задачи в области аккумулирования технически важных газов [2-3].

В работе численным методом молекулярной динамики исследована возможность образования супрамолекулярных структур из углеродных нанотрубок и молекул координаторов – углеводородов различной структуры. Моделирование проводилось в микроканоническом (N,V,E) ансамбле при постоянной температуре. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента выбиралась в диапазоне от 200 до 400 К на основе физико-химических свойств исследуемого для координации нанотрубок вещества. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10⁻⁹ с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10⁻¹⁵ с.

В процессе численного моделирования было установлено, что молекулы адсорбата «раздвигают» и ориентируют нанотрубки относительно друг друга, преимущественно в триангулярной упаковке. Количество молекул адсорбата и температура опыта при которых происходит самоорганизация углеродных нанотрубок в массив зависит от физико-химических свойств адсорбтива. В таблице 1 представлены результаты расчета предельно возможных параметров вторичной пористости супрамолекулярных структур определенных по данным численного моделирования и оценка их предельной адсорбционной способности по метану и водороду.

Супрамолекулярная	Дэф	<i>W</i> 6,	<i>E</i> ₀ ,	<i>V</i> ₄(CH₄ <i>),</i>	<i>G</i> (CH₄),	<i>V</i> ₄(H₂ <i>)</i> ,	<i>G</i> (H ₂),
структура	(Х ₀), нм	см ³ /г	кДж/моль	л/л	г/г	л/л	г/г
YHT/C ₅ H ₁₀	1.16	0,84	21,2	184	0,16	133	0,014
YHT/C ₆ H ₆	1.23	0,95	20,0	178	0,16	130	0,015
YHT/C ₆ H ₁₂	1.73	1,02	19,2	173	0,17	127	0,015
YHT/C ₇ H ₁₄	1.41	0,89	20,6	181	0,16	132	0,015
YHT/C ₉ H ₁₂	1.36	0,76	22,3	163	0,17	120	0,016
YHT/C ₁₀ H ₈	1.44	1,31	17,0	153	0,18	116	0,017

Таблица 1 – Характеристики предельных характеристик вторичной пористости супрамолекулярных структур и их адсорбционной способности по метану и водороду

DЭФ (X0), нм – эффективный диаметр пор, образованных при использовании молекул координаторов; W0, см3/г – объем микропор; E0, кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола при 293 К; Va(CH4)/(H2), л/л – объемная плотность аккумулированного метана/водорода при давлении 3.5 МПа для метана и 20 МПа для водорода и температуре 298 К; G(CH4)/(H2), г/г – гравиметрическая плотность аккумулированного метана/водорода при давлении 3.5 МПа для метана и 20 МПа для водорода и температуре 298 К.

Как следует из таблицы 1, наилучшими сорбционными характеристиками по метану, около 184 л/л, и водороду, около 133 л/л, в описываемых термодинамических условиях обладает структура УНТ/С5Н10 (циклопентан) с наиболее узкими порами и соответственно высокой характеристической энергией адсорбции. Наихудшие значения по адсорбционной емкости в исследуемых условиях показала структура УНТ/С10Н8 (нафталин) обладающая максимальным объемом пор.

Полученные результаты открывают новое направление развития исследований в области синтеза перспективных нанопористых материалов. Предложенные материалы обладают уникальной для адсорбентов возможностью изменения пористой структуры без извлечения из технологической емкости – адсорбера, что в перспективе может позволить менять или восстанавливать свойства адсорбента без извлечения его из технологического оборудования, просто проведя его регенерацию и соответствующую подготовку.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым СП-1312.2016.1.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. A.C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, MJ. Heben Carbon nanotube materials for hydrogen storage // Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
- SJ. Mahdizadeh, S.F. Tayyari Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays // Theor. Chem. Acc. 2011. V.128 P.231–240.
- 3. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.

Секция 2

Экспериментальные методы исследования материалов и конструкций

ФОРМИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ, СОЕДИНЯЕМЫХ АЛЮМОТЕРМИТНЫМ НАГРЕВОМ

FORMATION MECHANICAL PROPERTIES OF ELEMENTS METAL CONSTRUCTIONS, CONNECTED BY ALUINOTHERMIT HEATING

Абашкин Е.Е., Ткачева А.В., Жилин С.Г., Комаров О.Н.

Abashkin EE, Tkacheva AV, Zhilin SG, Komarov ON

Российская Федерация, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, mail@imim.ru

Высокая механическая прочность неразъемных металлоконструкций обеспечивается локальным подводом тепла в зону контакта элементов, края которых расплавляются и перемешиваются с присадочным материалом. После удаления источника тепла, получаемого за счет электроэнергии, металл кристаллизуется с образованием сварного шва. Отведение тепла от стыковой зоны влияет на структуру и свойства кристаллизующегося металла, а также на геометрию всей конструкции. Использование проволоки с алюмотермитным наполнителем позволяет получить неразъемное соединение при значительном сокращении затрат электроэнергии и материалов, а также снизить деформационные отклонения от базовой поверхности элементов заготовок.

High mechanical strength of all-in-one metal constructions is ensured by the local supply of heat to the contact zone of the elements, the edges of which are melted and mixed with adding material. After removing the heat source, that obtained from electricity, the metal crystallizes to form a welded seam. The heat abstraction from the butt zone influences the structure and properties of the crystallizing metal, as well as the geometry of the all construction. Using a wire with aluminothermic filler allows to obtain an all-in-one connection with a significant reduction in energy and material, as well as to reduce deformation deviations from the base surface of the elements.

Деятельность машиностроительных предприятий, сопряженных с металлургическими, литейными, прокатными и кузнечно-штамповочными процессами сопровождается большим количеством и номенклатурой шихтовых, легирующих и огнеупорных материалов, определяющими значительные объемы отходов в виде окалины и стружки металлов. Мероприятия, направленные на решение проблем комплексной переработки образующихся технологических отходов недостаточно эффективны, требуют значительных капитальных затрат. Повышенный угар стружки черных (до 30%) и цветных (до 80 %) металлов мелкой фракции (до 1,6 мм) при переработке переплавом затрудняет их возврат в производство [1]. Разработка технологий, позволяющих эффективно использовать отходы металлургических и машиностроительных предприятий, обусловливает актуальность проводимых в этой области исследований.

В основе разрабатываемых технологических процессов лежит экзотермическая окислительновосстановительная реакция, в ходе которой происходит восстановление железа из окалины с получением термитной стали [2]. Исходной шихтой для получения термитной стали служит смесь, представляющая собой композицию порошка алюминия, окалины и наполнителей. В качестве наполнителей могут быть использованы стружка черных металлов, ферросплавы, лигатуры и модификаторы для доведения стали по химическому составу. Реализация технологических процессов на основе такой реакции в настоящее время осуществляется как для обогрева прибыльной части отливок, так для получения всего тела отливки [3]. В сварочных процессах - для получения неразъемного соединения рельсов. Новым представляется применение такого процесса в получении неразъемных соединений при помощи порошковой проволоки с термитным наполнителем [4]. Экспериментально установлено, что при автоматической сварке под слоем флюса использование порошковой проволоки с алюмотермитным наполнителем возможно получение экономии сварочных материалов и электроэнергии при обеспечении качества металла в зоне термического влияния, что также определяет актуальность проводимых исследований.

Таким образом, целью серии теоретических и экспериментальных исследований является определение свойств металла в зоне термического влияния неразъемного соединения при удовлетворительной картине деформации соединяемых металлических элементов.

В ходе теоретического блока исследований решалась одномерная задача теории температурных напряжений о локальном прямолинейном нагреве пластины со свободными краями, изготовленной из упругопластического материала [5]. Для решения принимали конечным поперечный размер пластины и бесконечным - продольный. Использовали квадратичную зависимость предела текучести материала от температуры и линейную зависимость упругих модулей. В ходе изучения эволюции температурных напряжений при быстром возрастании температуры на продольной прямой в результате нагрева и охлаждения материала до температуры окружающей среды проведена оценка уровня распределения по пластине остаточных напряжений. В результате высокого градиента температуры, возникающего в зоне термического влияния, появляется пластическое течение, приводящее к росту необратимых деформаций, значения которых зависит от температуры. После остывания зоны термического возможно повторное пластическое течение в области, где ранее развились необратимые деформации, медленно протекающее с обратным знаком. В результате медленного охлаждения необратимые деформации не могут исчезнуть полностью и приводят к возникновению нейтрального нагружения. В результате теоретических исследований определено, что наибольшие перемещения расположены в области упругопластической границы, на которой происходит падение напряжения.

В ходе практического эксперимента получали неразъемное соединение из пластин Ст3 толщиной 10 мм нагревом электродом автоматической сварки под флюсом (АН-348). В качестве электрода применяли порошковую проволоку Ø 2,8 мм с термитным наполнителем (коэффициент заполнения 0,37). Температуру контакта соединяемых элементов регулировали силой тока, напряжением и временем пребывания элементов в термической зоне. После охлаждения неразъемного соединения проводили химический анализ, определяли структуру зоны контакта, прочностные характеристики и отклонения от базовой плоскости.

Определено, что химический состав зоны неразъемного соединения, полученной при различных температурных режимах в целом соответствует ГОСТ 380-71. В результате визуального сравнения структур, полученных традиционным способом с экспериментом определен ряд отличий. Так как при экспериментальном способе соединения применялась порошковая проволока с термитным наполнителем, то интересным представляется сравнение структур зон сплавления и участка перегрева. На рис.1. представлены микроструктуры металла образцов (×400) в зоне сплавления и на участке перегрева: а – образец, полученный при АДФ - процессе проволокой сплошного сечения; б – образец, полученный с порошковой проволокой. Видна ферритно-перлитная структура, представляющая собой укрупненные зерна.

Структура участков перекристаллизации и рекристаллизации также представляет собой ферритноперлитную структуру, но с более мелким зерном. Таким образом, структуры традиционных образцов, получившихся в ходе сварке АДФ проволокой сплошного сечения, идентичны структурам, полученным при АДФ порошковой проволокой на основе термитной шихты. Зона термического влияния при использовании порошковой проволоки больше традиционной на ≈ 10-12 %. При более детальном сравнении структур в месте разрыва образцов, проведенном с использованием растрового электронного микроскопа S-3400N HITACHI определены особенности микроструктуры изломов соединений. Для образцов, полученных традиционным способом характерен хрупкий излом, для экспериментальных - вязкий. Размеры зерен образцов в зоне соединения, перегрева, перекристаллизации и зоны основного металла отличны от размеров зерен традиционного шва. Зерно металла в зоне стыка, полученного с термитной проволокой на 20% меньше, чем при традиционной АДФ сварке.



Рис. 1. Микроструктура металла образцов (×400)

Физико-механическими исследованиями определено, что ряд прочностных характеристик экспериментального соединения несколько выше традиционных: прочность на разрыв до 390 МПа, ударная вязкость 52 кДж/м², поверхностная твердость выше на 10 %.

О деформации соединения после охлаждения судили по величине отклонения размеров сформированного соединения от начального (определяли стрелочным индикатором КИ установив соединение на горизонтальной базовой плоскости). Измерение проводили по длине и ширине с шагом измерения равным 0,01 м. Результаты отклонений определяли по осям: х – длина, мм; у – ширина. мм и Δ – отклонение от базовой поверхности, мм ($\Delta_{\tau p}$, и Δ_{ϑ} – для традиционного и экспериментального соединений соответственно).

Функции отклонений заготовок Δ (мм) для рассматриваемых режимов сварки будут иметь вид:

 $\Delta_{\tau p} = 0,1126 - 0,0791 \cdot x + 0,0202 \cdot y + 0,0002 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 3,3048 \cdot 10^{-5} \cdot x \cdot y - 4,5235 \cdot 10^{-5} \cdot y^2$

 $\Delta_3 = -0,1912 - 0,0068 \cdot x + 0,0254 \cdot y - 1,8765 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 2,3516 \cdot 10^{-5} \cdot x \cdot y - 4,3059 \cdot 10^{-5} \cdot y^2$

Таким образом, применение порошковой проволоки на основе термитной шихты обеспечивает получение неразъемного соединения с более высокой вязкостью, чем при сварке классическим методом. Меньшие размеры зерен структуры металла неразъемного соединения, полученного с использованием порошковой проволоки на основе термитной шихты, позволяют добиться лучших, в сравнении с традиционными, физико-механических свойств, меньших деформаций материала, что подтверждается результатами исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Комаров О.Н., Жилин С.Г., Предеин В.В., Абашкин Е.Е., Попов А.В. Получение слябовых заготовок из кипящей стали для прокатного производства методом металлотермии // Заготовительные производства в машиностроении. 2017. Т. 15. № 3. С. 136-140.
- 2. Новохацкий, В.А. Малоотходная технология производства стальных отливок с экзотермическими прибылями/ В.А. Новохацкий, А.А. Жуков, Ю.И. Макарычев// М.: Машиностроение, 1986. 64 с.
- 3. Комаров О.Н., Жилин С.Г., Сапченко И.Г, Попов А.В. Особенности получения металлошихты из отходов машиностроительных предприятий // Фундаментальные исследования 2015 № 12-5 , стр. 914-918
- 4. Пат. 2454309 RU МПК B23K 35/368. Порошковая проволока/ И.Г. Сапченко, Е.Е. Абашкин. Опубл. 2012 – Бюл. №18
- 5. Абашкин Е. Е., Каинг М., Ткачева А. В. Температурные напряжения пластины. 2016. // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева Серия: Механика предельного состояния. 2016. № 4 (30) С. 24-33.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF MICROSTRUCTURED FABERS BASED ON HIGH-PURITY TELLURITE GLASS

Анашкина Е.А. ^{1,2}, Дорофеев В.В. ^{2,3}, Андрианов А.В. ¹, Моторин С.Е.^{2,3}, Ким А.В. ¹

Anashkina E.A.^{1,2}, Dorofeev V.V.^{2,3}, Andrianov A.V.¹, Motorin S.E.^{2,3}, Kim A.V.¹

1 - Institute of Applied Physics of the RAS, Nizhny Novgorod, Russia

2 - Center of Laser Technology and Material Science, Moscow, Russia.

3 - G.G.Devyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, Russia

elena.anashkina@gmail.com

Методом спектральной фазовой интерферометрии измерена дисперсия групповых скоростей микроструктурированного световода из 72TeO₂-24WO₃-4La₂O₃ стекла в диапазонах 1.4-1.7 мкм и 1.8-2.1 мкм и оценена нелинейность на длине волны 1.63 мкм. Установлено, что нуль дисперсии расположен на длине волны 1.55±0.1 мкм. Для меньших длин волн дисперсия нормальная, для больших – аномальная. Получено хорошее количественное согласие с результатами расчетов. Нелинейный показатель преломления оценен как 5.9·10⁻¹⁹ м²/Вт, что соответствует литературным данным.

We use a broadband spectral interferometry technique to measure group velocity dispersion in the ranges of 1.4-1.7 μ m and 1.8-2.1 μ m and also estimate nonlinearity of the microstructure fiber of 72TeO₂-24WO₃-4La₂O₃ glass at 1.63 μ m. The measured zero-dispersion wavelength is 1.55±0.1 μ m. For shorter wavelengths dispersion is normal but for longer ones it is anomalous. We obtained very good agreement with numerically simulated results. The estimated value of a nonlinear refractive index is 5.9·10⁻¹⁹ m²/W, which agrees well with literature data.

Specially designed optical fibers based on low-loss tellurite glasses are particular interesting for using in photonic devices [1]. Tellurium dioxide based glasses possess the merits of sufficient chemical stability, wide transparency range up to 5 μ m, and large linear (n ~ 2) and nonlinear (~20 times higher than for silica) refractive indices [1]. The group velocity dispersion and fiber nonlinearity are very important characteristics for development of nonlinear laser sources of ultrashort widely tunable pulses [1-3] and spectral supercontinuum [4]. Even though, zero dispersion wavelength (ZDW) for tellurite glass is typically beyond 2 μ m, microstructured fiber geometry for dispersion management and shifting of ZDW to the range shorter than 1.5 μ m can be used [5]. This enables operation in the anomalous dispersion range which is required, for example, for development systems based on soliton self-frequency shift with conventional Er: fiber and Tm: fiber pump sources at 1.55 μ m and 2 μ m, respectively. Here we use a broadband spectral interferometry technique to measure dispersion and also estimate nonlinearity of the previously produced microstructured six-hole fiber from the high-purity 72TeO₂-24WO₃-4La₂O₃ glass [2,3].

The experimental scheme is shown in Fig. 1(a). It consists of an all-fiber light sources based on a highly nonlinear dispersion shifted fiber and GeO₂ core fiber [6], which provide sufficiently broad and stable over time spectra in the range of 1.4-1.7 μ m and 1.8-2.2 μ m, respectively. Attenuated femtosecond light was transported through a long piece of a normal dispersion fiber to ensure low peak power and avoid nonlinear effects in the fiber under measurement. A piece of tellurite fiber having effective core diameter 3.2 μ m with the length of 63 cm was inserted in one arm of the free-space Michelson interferometer and then group delay was compensated by a free-space motorized delay line inserted in the other arm. Spectral interference was recorded by a spectrometer based on an InGaAs line image sensor in the range of 1.4-1.7 μ m and scanning monochromator with PbS detector in the range of 1.8-2.1 μ m. Linear polarization of incident light was set by Glan prism. We recorded multiple spectra at the output of the interferometer for different time delays in order to resolve interference fringes in the whole spectral range. Specially developed numerical algorithm based on Fourier filtering and combining the data obtained for different time delays was used to extract group delay in the fiber as a function of wavelength. The

first derivative of measured group delay with respect to angular frequency normalized to fiber length provides the second-order dispersion coefficient plotted in Fig. 1(b) by solid lines. The measured ZDW is 1.55±0.1 µm. For shorter wavelengths dispersion is normal but for longer ones it is anomalous. To calculate dispersion and fundamental mode field distribution of a tellurite fiber, we numerically solved the eigenvalue equation obtained from Maxwell's equations. The microstructured fiber was approximated by axially symmetric wire waveguides located in air. The good agreement between the experimentally measured and numerically calculated in this way results is shown in Fig. 1(b).



Fig. 1. (a) Experimental setup for dispersion and nonlinearity measurements: 1 - collimator, 2 - Glan prism, 3 - beam splitter, 4 - lens, 5 - microstructured fiber, 6 - lens, 7,8 - mirrors, 9 - diaphragm, 10 - mirror, 11 adjustable delay line. (b) Measured and calculated dispersion. (c) Measured and simulated pectra of 110-fs pulses at the input of 63-cm fiber; (d) spectra (solid lines) and frequency derivatives of phases (dashed lines) at the output.

The calculated effective mode area changes from $4.1 \,\mu$ m² for a signal at $1 \,\mu$ m up to $4.4 \,\mu$ m² for a signal at 2.2 μ m. The estimated nonlinear coefficient is 900 (W km)⁻¹ and 400 (W km)⁻¹ for these wavelengths, assuming that nonlinear refractive index is $5.9 \cdot 10^{-19} \,$ m²/W. The same setup was used to estimate nonlinearity. As a pulse source we used high-quality 110 fs linearly polarized Raman shifted solitons at 1.63 μ m produced in a 20-m long piece of SMF-28e fiber. These solitons were easily characterized by spectral (see Fig. 1(c)) and autocorrelation measurements and provide a good reference for nonlinear interferometry. Before entering the interferometer the pulse energy was attenuated in order to excite soliton with N~1 in the tellurite fiber. Spectral amplitude and phase of the pulse at the output of the microstructured fiber was obtained after processing the interferometric data. To measure the pulse energy propagating in the core of the fiber we imaged the output end of the fiber onto a power meter and performed knife-edge scan of the image. The energy was about of 3.5 pJ. This allowed us to discard background and residual light propagating outside of the core. We took into account Fresnel reflection losses at the tellurite fiber end and imaging lenses and assumed the fiber loss to be negligible at the wavelength of interest. Then, we numerically simulated propagation of a 110 fs sech-shaped 3.5-pJ input pulse (shown in Fig. 1(d)) in the fiber using generalized nonlinear Schrödinger equation [3] and varied nonlinearity in order to obtain the best

match of simulated and measured spectra and spectral phases at the output depicted in Fig. 1(d). Indeed, we found a nonlinear fiber coefficient 540 (W km)⁻¹ at 1.63 μ m, which agrees well with nonlinear refractive index n₂ = 5.9·10⁻¹⁹ m²/W [5].

Acknowledgements

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 17-12-01324).

REFERENCES

- 1. V.A.G. Rivera, D. Manzani eds, Technological Advances in Tellurite Glasses Properties, Processing, and Applications. Springer Series in Materials Science (2017).
- M.Yu. Koptev, E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, A.F. Kosolapov, S.V. Muravyev, A.V. Kim, "Widely tunable mid-infrared fiber laser source based on soliton self-frequency shift in microstructured tellurite fiber," Optics Letters 40, 4094-4097 (2015).
- 3. E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, A.V. Kim, "Toward a mid-infrared femtosecond laser system with suspended-core tungstate-tellurite glass fibers," Applied Optics 55, 4522-4530 (2016)
- S. Kedenburg, C. Strutynski, B. Kibler, P. Froidevaux, F. Désévédavy, G. Gadret, J.-C. Jules, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann, H. Giessen, and F. Smektala, "High repetition rate mid-infrared supercontinuum generation from 1.3 to 5.3 µm in robust step-index tellurite fibers," J. Opt. Soc. Am. B 34, 601-607 (2017).
- 5. G. Qin, X. Yan, C. Kito, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, and Y. Ohishi, "Zero-dispersion-wavelength-decreasing tellurite microstructured fiber for wide and flattened supercontinuum generation," Opt. Letters 35, 136-139 (2010).
- 6. E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, M.Yu. Koptev, S.V. Muravyev, and A.V. Kim, "Towards Mid-Infrared Supercontinuum Generation with Germano-Silicate Fibers," IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 20, 643-650 (2014).

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ГЦК-МАТЕРИАЛАХ THE IMPLEMENTATION OF ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINING TO CALCULATE VALUES THE STRENGTY-POWER PARAMETERS OF HOT PLASTIC DEFORMATION PROCESS FOR FCC-MATERIALS

Анисимов Д.М., Барахтин Б.К. Anisimov D.M., Barakhtin B.K. Россия, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,Санкт-Петербург mail@crism.ru

Для научного анализа процессов ОМД широко применяют математическую теорию пластичности. Физические явления, происходящие при ОМД, описываются системой уравнений. В математических моделях расчета чаще всего используют аналитический метод термомеханических коэффициентов. Данная статья посвящена проверке работоспособности данного аналитического метода определения значений напряжений для расчетов энергосиловых параметров процесса ГПД на примере ГЦК-материалов разного химического состава. Были получены экспериментальные и расчетные значения сопротивления деформации, определены погрешности и выбраны режимы ГПД, при которых данный аналитический метод считался пригоден.

For scientific analyses ofmetal forming processes the mathematical theory of plasticity is widely used. Physics of metal forming processes is described by the system of equations. In mathematical calculation models the analytical procedure of thermomechanical coefficients is most frequently used. The article focuses onefficiency check of this analytical method for determining values of voltage to calculate the strength-power parameters of hot plastic deformation process for FCC materials of different chemical composition as an example. Experimental and calculated values of deformation resistance were received, the errors were identified, hot plastic deformation regimes suitable for this analytical method were chosen.

При разработке технологических процессов обработки металлов давлением и проектировании оборудования необходимо знать полное усилие, которое нужно приложить к деформируемому телу для преодоления сопротивления пластической деформации. По величине усилия определяют характеристики необходимого для деформации оборудования – усилие пресса, мощность двигателя прокатного стана и т.д.

Из существующих методов определения сопротивления деформации в математических моделях расчета чаще всего используют метод термомеханических коэффициентов, как наиболее простой и доступный.

Целью работы является проверка работоспособности аналитического метода при расчетах значений сопротивления деформации в процессе ГПД на одноосное горячее сжатие для ГЦК-материалов: X18H10T, XH55MBU-ИД, 04X20H6Г11M2AФБ.

На дилатометре образцы в форме цилиндров (Ø5мм и длиной 10мм) были подвернуты механическим испытаниям, имитирующие операции ГПД в условиях сжатия при έ=10-10⁻³с⁻¹ в температурных интервалах 900-1200°С и степени деформации ε=0,3. Результаты сжатия фиксировались на диаграммах σ (ε) в истинных координатах. Обработка данных производилась методами математической статистики. О кинетикеупрочнения судили по величине σ_{max} на уровне ε=0.3 в зависимости от скорости деформации (Рис. 1).



Рис.1 – Графики зависимостей $\sigma_{max} = f(lg \varepsilon')$ высокотемпературных сталей и сплавов

ВЫВОДЫ:

- 1. Реакция сталей на горячее сжатие может быть представлена аналитически комбинацией безразмерных коэффициентов, зависящих от достигнутого упрочнения, значений скорости и величины деформации.
- Кинетика упрочнения зависит от химического состава металла. Сжатие образцов стали 08X18H10T во всем интервале температур, а также азотистой стали и никелевого сплава со скоростью є́≤ 10⁻¹ с⁻¹ при температурах 1200-1100°С сопровождается механизмом ползучести.
- Аналитический метод В.И.Зюзина ограничен в прогнозировании значений напряжений. Данный метод пригоден для расчетов напряжений в случаях:
- Если температура выше 1100°С (во всем диапазоне έ (10⁻³ 10 с⁻¹);
- 5. Если скорость деформации έ =10 с⁻¹ (во всем диапазоне температур (900-1200°С)).

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ TLGA1-xSB1-xS2 TRANSPORT PHENOMENA AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL SOLID SOLUTIONS TLGA1-xSB1-xS2

Асадов С.М.,¹ Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф. ³

Asadov S.M., ¹Mustafaeva S.N.², Lukichev V.F.³

1. - Институт катализа и неорганической химии, НАНА, Баку, Азербайджан, E-mail: salim7777@gmail.com. 2. - Институт физики, НАНА, Баку, Азербайджан. 3. Физико-технологический институт, РАН, Москва, Россия

Резонансным методом измерены электропроводность и диэлектрические коэффициенты монокристаллов TlGa_{1-x}Sb_xS₂. Рассчитаны основные параметры локализованных состояний в изученных твердых растворах.

Electrical conductivity and dielectric coefficients of TlGa_{1-x}Sb_xS₂ single crystals have been measured by resonance method. The parameters of localized states in studied solid solutions have been evaluated.

Монокристаллы TlGaS₂ и TlSbS₂ обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, являются привлекательными объектами для использования в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике. Для расширения свойств полупроводников системы TlGaS₂−TlSbS₂ целесообразно создание твердых растворов на их основе, что позволит варьировать и управлять их физическими свойствами с целью получения высокочувствительных преобразователей, имеющих к тому же более широкую спектральную область чувствительности. Величина ширины запрещенной зоны этих соединений и ряд других полупроводниковых параметров определяются главным образом характером связи в катионной подрешетке трехвалентных ионов, поэтому представляет интерес замещение ионов в катионной подрешетке. В работе рассматривается одно из таких возможных замещений – Ga↔Sb. Указанные соединения являются широкозонными полупроводниками, обладающими моноклинной и триклинной структурами соответственно; проявляют резко выраженную анизотропию физических свойств, оптически активны, характеризуются высокой фоточувствительностью [1].

Изучены диэлектрические свойства и проводимость монокристаллов TlGaS₂<Sb> в переменных электрических полях. Диэлектрические коэффициенты выращенных монокристаллов TlGaS₂<0.5%Sb> измерены резонансным методом. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5×10⁴– 3.5×10⁷Гц. Образцы из TlGaS₂<0.5%Sb> для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Диэлектрические свойства измерены в направлении, перпендикулярном слоям монокристаллов TlGaS₂<0.5%Sb>. Толщина изученных монокристаллических образцов из TlGaS₂<0.5%Sb> составляла от 80 до 100 мкм, а площадь обкладок 0.05см².

Все диэлектрические измерения проведены при 300 К.



TlGaS₂. В обоих кристаллах кривая tgδ(ƒ носила спадающий характер. Форма экспериментальной кривой tgδ(ƒ в изученных кристаллах характерна для частотного изменения диэлектрических потерь с учетом вклада электропроводности кристалла.

Нами изучена также проводимость указанных кристаллов на переменном токе (аспроводимость). Для TlGaS₂ указанная зависимость в частотной области $f = 5 \times 10^4 - 2 \times 10^5$ Гц изменяется по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$, при $f = 2 \times 10^5 - 1.8 \times 10^7$ Гц – по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а при $f \ge 1.8 \times 10^7$ Гц наблюдалась квадратичная зависимость σ_{ac} от частоты. В отличие от TlGaS₂ в кристаллах

На рис. 1(а) приведены частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS₂ (кривая *1*) и TlGaS₂<0.5%Sb> (кривая 2). Видно, что в диапазоне частот от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц ε' TlGaS₂ (кривая *1*) изменяется в пределах от 22 до 23.5, т.е. характеризуется слабой дисперсией. В TlGaS₂<0.5%Sb> значения ε' (кривая 2) были более низкими, уменьшаясь от 14.4 до 11.6 по мере увеличения частоты.

На рис. 1(б) приведены частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS₂ и TlGaS₂<0.5%Sb>. В отличие от ε' величина ε'' претерпевала более существенную частотную дисперсию, уменьшаясь в 3.5–4 раза по мере увеличения частоты от 5 × 10⁴ до 3.5 × 10⁷Гц для обоих кристаллов.

На рис. 2 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) в монокристаллах TlGaS₂ и TlGaS₂<0.5%Sb> (кривые *1* и *2*). В легированных сурьмой кристаллах имели место более существенные диэлектрические потери по сравнению с



TlGaS₂<0.5%Sb> во всей изученной области частот ас-проводимость изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. При этом значения ас-проводимости в обоих кристаллах незначительно отличались друг от друга.

Наблюдаемая экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в указанных кристаллах свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [2]. Для этого механизма переноса заряда [3]

245

$$\sigma_{\rm ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a_l^5 f \left[\ln(v_{\rm ph}/f) \right]^4, \tag{1}$$

где *е* – заряд электрона; *k* – постоянная Больцмана; *N*_F – плотность состояний вблизи уровня Ферми; $a_l = 1/\alpha$ – радиус локализации; α – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} – фононная частота.

Согласно формуле (1) *ас*-проводимость зависит от частоты как $f \left[\ln(v_{\rm ph}/f) \right]^4$, т.е. при $f < v_{\rm ph}$ величина $\sigma_{\rm ac}$ приблизительно пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{\rm ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные значения $M_{\rm f}$ для исходных монокристаллов TlGaS₂ и TlGaS₂<0.5%Sb> составляли 5.9 × 10¹⁸ и 6.8 × 10¹⁸ эВ⁻¹см⁻³. При вычислениях $M_{\rm f}$ для радиуса локализации изученных кристаллов взято значение $a_l = 14$ Å [4], а значение $v_{\rm ph}$ взято равным 10¹² Гц.

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (*R*) определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{\rm ph}}{f} \right). \tag{2}$$

Вычисленные по формуле (2) значения *R* для кристаллов TlGaS₂ и TlGaS₂<0.5%Sb> составляли 81 и 77 Å, соответственно. Эти значения *R* примерно в 5–6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных кристаллах. Значения *R* позволили по формуле

$$\tau^{-1} = v_{\rm ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \tag{3}$$

определить среднее время прыжков в кристаллах: 9.9 \times 10⁻⁸ с для TlGaS₂ и 5.7 \times 10⁻⁸ с для TlGaS₂<0.5%Sb>. По формуле

$$\Delta E = 3/(2\pi R^3 \cdot N_{\rm F}) \tag{4}$$

оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний 150 и 154 мэВ, а по формуле:

$$N_t = \Delta E \cdot N_F \tag{5}$$

определена концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость кристаллов на переменном токе: M_{c} = 8.8 × 10¹⁷см⁻³ для TlGaS₂ и 10¹⁸ см⁻³ для TlGaS₂<0.5%Sb>. Из полученных данных следует, что с введением сурьмы в TlGaS₂ среднее расстояние и время прыжков уменьшаются, а концентрация глубоких ловушек и энергетический разброс локализованных в запрещенной зоне состояний увеличиваются.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Мустафаева С.Н. Фотоэлектрические и рентгендозиметрические свойства монокристаллов TlGaS₂<Yb> // ФТТ. 2005. Т. 47. № 11. С. 1937–1940.
- 2. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир 1974. 472 с.
- 3. Pollak M. Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519–542.
- Мустафаева С.Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TlGaS₂ // ФТТ. 2004. 46. № 6. С. 979–981.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОУГЛОВОЙ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

THE METHOD OF DETERMINING EFFECTIVE OPTICAL CONSTANTS USING MULTIANGLE REFLECTIVE IR SPECTROSCOPY OF DIELECTRICS

Бехтерев А.Н., Леднов А.Ю., Савинова Н.А., Рыжов А.М.

Bekhterev A.N., Lednov A.Yu., Savinova N.A., Ryzhov A.M.

Россия, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», alexbehterev@yandex.ru , lednov@mail.ru , savinova_n_a@mail.ru , antonryzhov.fiz@yandex.ru

Аннотация: В работе рассмотрена возможность использования формул Френеля для определения эффективных оптических констант при использовании многоугловой ИК-спектроскопии. Предложен способ для определения комплексного показателя преломления, зависящий от угла падения излучения путем минимизации функционала невязки. Рассмотрен случай линейной зависимости коэффициента преломления и коэффициента экстинкции от угла падения.

Abstract: In this paper considers the possibility of using Fresnel formulas for determining effective optical constants using multiangle IR spectroscopy. A method is proposed for determining the complex refractive index, which depends on the angle of incidence of radiation by minimizing the residual functional. The case of a linear dependence of the refractive index and the extinction coefficient on the angle of incidence is considered.

Определение распределения физических свойств по объему является одной из важнейших задач неразрушающего контроля материалов. Одним из способов решения этой задачи является использование особенностей взаимодействия излучения с веществом. Проблема корректного решения обратной задачи отражения излучения от гетерогенных структур широко рассмотрена во множестве работ по оптике и акустике, но данная задача не решена до сих пор.

В данной работе рассматривается возможность использования многоугловой отражательной ИКспектроскопии для определения эффективных оптических констант. Задача восстановления распределения оптических констант по глубине приповерхностного слоя диэлектрика может быть сведена к задаче реконструкционной томографии [1]. Для получения задачи реконструкционной томографии нужно изменять пространственные характеристики взаимодействия излучения с веществом. В нашем случае одним из способов является изменение угла падения излучения. В зависимости от угла падения будет изменяться глубина проникновения излучения в вещество. Для решения этой задачи необходимо сначала решить задачу определения эффективных оптических констант при различных углах отражения, т.е. определить зависимость, например, комплексного показателя преломления от угла падения и частоты излучения: $N(\omega, \varphi) = n(\omega, \varphi) + i\kappa(\omega, \varphi)$. Определение $N(\omega, \varphi)$ возможно с помощью метода двух поляризаций [2] или модифицированного метода двух углов.

Рассмотрим возможность применения метода двух углов для фиксированной частоты ω . Пусть $N(\varphi) = n(\varphi) + i\kappa(\varphi)$, где $n(\varphi) - коэффициент$ преломления и $\kappa(\varphi) - коэффициент экстинкции описываются с помощью полиномов <math>n(\varphi) = n_0 + n_1\varphi + n_2\varphi^2 + \cdots$ и $\kappa(\varphi) = \kappa_0 + \kappa_1\varphi + \kappa_2\varphi^2 + \cdots$. Ограничимся линейной зависимостью $n(\varphi) = n_0 + n_1\varphi$ и $\kappa(\varphi) = \kappa_0 + \kappa_1\varphi$. Зависимость коэффициента отражения для неполяризованного излучения примет вид, показанный на рис. 1, расчет произведен с применением формул Френеля для комплексного показателя преломления [3]. На рис.1 изображены зависимости $N(\varphi) = 5 + 0\varphi + i(1 + 0, 1\varphi)$, $N(\varphi) = 5 + 1\varphi + i(1 + 0, 1\varphi)$ и $N(\varphi) = 5 - 1\varphi + i(1 + 0, 1\varphi)$. При попытке идентификации параметров кривых $N(\varphi)$ для двух углов, в данном случае угле падения 0 градусов и около 80-82 градусов, возникает неоднозначность. Поэтому для нахождения зависимости $N(\varphi)$ нужно применять большее количество углов падения излучения.



Рис.1. Зависимость коэффициента отражения в зависимости от угла падения

Для нахождения комплексного показателя преломления нужно произвести измерение коэффициента для нескольких углов падения. Для поиска комплексного показателя преломления мы применили метод минимизации функционала невязки, как и в работе [4]. Функционал невязки определяли следующим образом:

$$r = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (\tilde{R}(\varphi_i) - R(\varphi_i))^2}$$

где $ilde{R}(arphi_i)$ – измеренный (модельный) коэффициент отражения, $R(arphi_i)$ – подбираемый коэффициент отражения.

Применить метод Хука-Дживса для данного случая без дополнительных стратегий поиска минимума, как в работе [4], не удалось. Дальнейшее развитие данного метода планируется проводить в направлении определения наилучшей стратегии поиска минимума функционала невязки и применения соотношения Крамерса – Кронинга для $n(\omega, \varphi)$ и $\kappa(\omega, \varphi)$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Фазовая нанотомография поверхностных слоев / В. А. Котенев, Д. Н. Тюрин, А. И. Цивадзе // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2008, том 44. № 5, с. 490-497
- Optical characterization and reverse engineering based on multiangle spectroscopy / A.V. Tikhonravov, T.V.Amotchkina, M.K. Trubetskov, RJ., Francis, VJanicki J.Sancho-Parramon, H. Zorc, V. Pervak / 2012, Vol. 51, No. 2, APPLIED OPTICS, p.p. 245-254.
- Исследование влияния случайных погрешностей измерений на нахождение оптических постоянных наноструктурных материалов методом Френеля/ А. Н. Бехтерев, Н. А. Савинова, А. Ю. Леднов, А. М. Рыжов // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина :НАНО–2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 нояб.2016 г. / ред. совет : П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск:

Беларуская навука, 2016, с. 584-587.

 Способ определения оптических характеристик изотропных материалов/ А.Н. Бехтерев, А.Ю. Леднов, Н.А. Савинова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования:материалы 74-й международной научно-технической конференции / под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. Т.2. с. 307-310.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА SM-HO-FE СПЛАВОВ: ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ГОЛЬМИЕМ И ВНЕДРЕНИЯ ВОДОРОДА, АЗОТА В СОЕДИНЕНИЯХ R2FE17

SYNTHESIS, STRUCTURE AND SOME MAGNETIC PROPERTIES OF SM-HO-FE ALLOYS: EFFECTS OF HO SUBSTITUTIONS AND INTERSTITIAL HYDROGEN, NITROGEN IN R2FE17 COMPOUNDS

Веселова С.В.¹, Вербецкий В.Н.¹, Савченко А.Г.², Щетинин И.В.² Veselova S.V.¹, Verbetsky V.N.¹, Savchenko A.G.², Shchetinin I.V.² 1 - Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, sv_veselova@mail.ru, Verbetsky@hydride.chem.msu.ru 2 - Россия, НИТУ «МИСиС», кафедра физического материаловедения, algsav@gmail.com, ingvar@misis.ru

Аннотация. Материалы на основе R2Fe17Nx привлекают внимание благодаря возможному применению в качестве постоянных магнитов из-за высоких значений магнитного поля анизоторопии и намагниченности насыщения. В данной работе были исследованы морфология, структура и химический состав псевдобинарных соединений (Sm1-xHox)2Fe17, их гидридов, нитридов с использованием методов рентгеновской порошковой дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеноспектрального микроанализа посредством СЭМ. Магнитные измерения при температуре 300 К проводились с помощью вибромагнетометров двух типов: VSM-250 и вибрационной магнитной приставки к установке измерения физических величин PPMS EverCool-II с максимальным значением напряженности магнитного поля 2 и 9 Тл соответственно.

Abstract. Materials based on R2Fe17Nx have been drawing considerable attention owing to the possible applications as permanent magnets due to their high anisotropy field and large saturation magnetization. In this work, morphology, structure, chemical composition of prepared of pseudobinary (Sm1-xHox)2Fe17 conpounds, their hydrides, nitrides and Sm-Ho-Fe-N powders (after ball milling for different time at room temperature) were performed with a wide variety of methods and techniques including XRD, a roentgen fluorescent analysis on spectrometer Rigaku Primus II and X-ray spectrography microanalysis with a SEM LEO EVO-50 XVP, while magnetic measurements at temperature 300 K were investigated by means of VSM-250 and PPMS EverCool-II magnetometer in a maximum magnetising field of 2 and 9T, respectively.

The so-called R2Fe17 (R = rare earth) compounds and their substitutional derivatives are of interest because of their ferromagnetic properies. However they have relatively low values of Curie temperature and exhibit an easy-plane anisotropy at room temperature. The Sm-Fe intermetallic compounds and their nitrides have been paid attention as one of the most powerful candidate as a permanent magnet materials due to their high anisotropy field and large saturation magnetization. In order to overcome the drawbacks and to improve the fundamental magnetic parameters they can be modified by introducing interstitial atoms such as hydrogen, carbon, nitrogen or substituting other elements in the Sm2Fe17 compounds (or both). Substitutional impuriries change hard-magnet properties by reason of modifications in bonding and volume. It has been well known that the increase of Curie temperature associated with the extending of Fe-Fe distances, and high Curie temperature guarantee to magnets better thermal stability. It was earlier established that the interactions between iron atoms in R2Fe17 situated at distances d \leq 2,45 Å are negative, consequently Fe-Fe distances are required to enhance (> 2,45 Å). In other words, the Fe-Fe distances in R2Fe17 compounds play an important role in determining the Curie temperature. Besides in order to achieve high coercitivities it is necessary to receive larger values of the uniaxial magnetocrystalline anisotropy. Although for the Sm-Fe-H system has been not observed change of type anisotropy unlike N, C, it is worth noting the effect substitutional-interstitial modification on the electronic structure, exchange interactions, magnetic phase transitions occuring in the Sm2Fe17 compound.

The aim of this paper was to synthesize the pseudobinary (Sm1-xHox)2Fe17 alloys with x = 0,2; 0,4; 0,8, hydrides, nitrides based on them and to investigate the effects of the replacement of Ho for Sm on the crystal structure and magnetic properties of Sm2Fe17, Sm2Fe17Hy, Sm2Fe17Nz by means of a wide variety of methods and devices.

The samples having nominal compositions (Sm1-xHox)2Fe17 with x = 0,2; 0,4; 0,8 were prepared by induction melting method of the constituent elements under purified argon atmosphere. Purity of initial materials was Fe – 99.999%, Sm – 99.98%, Ho – 99.99%. An excess of 7% Sm and $\leq 1,5\%$ Ho was added to compensate for the evaporation loss during melting. The ingot alloys were sealed in a quartz tubes and annealed in the vacuum resistance furnace at 1323 K for 10-30 days, followed by a fast cooling to room temperature. As is known an annealing treatment at high temperature for a long time leads to a very homogeneous materials. The chemical composition of the initial sample was examined by a roentgen fluorescent analysis on spectrometer Rigaku PRIMUS II. The morphologies of the alloys were examined via scanning electron microscopy (SEM; Karl Zeiss LEO EVO-50 XVP) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). SEM analysis is showed that in addition to the main phase, the test alloys contain α -Fe.

Room temperature X-ray powder diffraction analysis of the initial samples, the hydrogenated and nitrogenated products of the parent materials were carried out on the DRON-4-07 diffractometer with Co K α -radiation at 40 kV and 30 mA. X-ray powder diffraction apparature was used as a Bragg-Brentano type goniometer equipped with a backscaterring graphite monochromator. Scans of 20 between 20° and 120° with steps 0.05° and counting times of 5 s per point were derived. The refinement of diffraction patterns and determination of the phase structure, lattice parameters, and volume of the unit cells of the samples were performed using the Rietveld method by program RIETEN for multiphase materials. X-ray diffraction measurements on powder samples has been confirmed the results of SEM-analysis that the polycrystalline test alloys Sm2-xHoxFe17 are a mixture of the two phases, in addition to the dominant (>90 wt %) phase present a small quantity of α -Fe. Moreover the X-ray diffraction spectra showed that the alloys with low Ho concentration (Sm2-xHoxFe17 with x = 0,4; 0,8) have the Th2Zn17-type rhombohedral structure (space group R3m) while Sm0,4Ho1,6Fe17 crystallize in a hexagonal structure of Th2Ni17-type (space group P63/mmc). As follows from the refinement results the substitution of Sm by heavy rare earth elements Ho produces a decrease of the unit cell volume with raising Ho concentration resulted in a change in the structure type.

Hydrogenation was carried out by heat treating in H2 gas at pressures up to 30 atm, a temperature 220÷20°C for one day. Alloy samples having a mass of approximately 10 g were placed in the stainless steel container, which was evacuated for about 60 min at room temperature, and then allowed to react with hydrogen gas (99.999% purity) under pressure with heating. Before the process of the nitrogenation was performed single hydriding/dehydriding cycle to ensure that the alloys were fully activated, then the autoclave was evacuated by heating and slowly cooled to room temperature. After this procedure the pulverized powder of the annealed ingots were nitrogenated by heating at 450÷10°C for several days under N2-gas pressures up to 40 atm. The value of y in Sm2-xHoxFe17Hy was determined to be between 4 and 4,8; the maximum nitrogen content was determined to be 2,5H/f.u. All hydrides and nitrides retained the same Th2Zn17- and Th2Zn17-type structure as their parent compounds. The X-ray reflections of Sm2-xHoxFe17Hy and in particular Sm2-xHoxFe17Nz are shifted to lower angles as a result of the lattice expansion compared with starting samples.

Next, the powders of nitrides were ball-milled in a high energy planetary ball mill Fritsch pulverisette 6, set at speed 300 rev/min, under an argon atmosphere in order to form the finer particle. Samples were milled for 15, 30, 45 min, respectively. The crystal structure and morphology of the as-milled Sm-Ho-Fe-N powders were

characterized by XRD and SEM.

Magnetic properties at temperature 300 K of all original materials, Sm2-xHoxFe17Hy- and Sm2xHoxFe17Nz-based pseudoquadruples compounds, Sm-Ho-Fe-N powders prepared by ball milling were measured by a vibration sample magnetometer of two types: VSM-250 and PPMS EverCool-II magnetometer in a maximum magnetising field of 2 and 9T, respectively. It was established that as the content of Ho increases, the saturation magnetization of (Sm1-xHox)2Fe17 compounds decreases, this tendence take place as well as among their corresponding hydrides and nitrides. In general it was determined that the Sm-Ho-Fe-N powders milled for different time have better intrinsic magnetic properties than parent samples, their hydrides and nitrides before RT milling.

In view of the presented results, we have given some additional information in regard to the structural and magnetic properties of Sm-Fe-based alloys modified by partially substituting Sm with Ho and their interstitially hydrided and nitrided compounds.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЭМС МЕМБРАН DETERMINATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF MEMS MEMBRANES

Дедкова А.А., Гусев Е.Э., Ларионов В.С., Дюжев Н.А.

Dedkova A.A., Gusev E.E., Larionov V.S., Djuzhev NA.

Россия, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», * bubbledouble@mail.ru

Аннотация. Представлена конструкция стенда для определения механических свойств материалов. Проведено исследование мембран SiO2/Si3N4/SiO2/Si3N4 круглой формы различного диаметра. Величина двухосного модуля упругости получена аналитическим способом из математической модели и рассчитана на основе экспериментальных данных. Наблюдается хорошая корреляция между полученными результатами. Установлен характер деформации при отклонении мембраны от избыточного давления. Определено критическое избыточное давление исследуемой структуры для различных диаметров. Установлено, что круглые мембраны различного диаметра выдерживают одинаковое значение внешней силы.

Abstract. We had developed the design of the stand for determining the mechanical properties of materials. The SiO2/Si3N4/SiO2/Si3N4 membranes of circular shape of various diameters had been studied. The magnitude of the biaxial module was obtained analytically from the mathematical model and was calculated on the basis of experimental data. There was a good correlation between the results obtained. The type of deformation was established when center of membrane deviates from excess pressure. The value of critical excess pressure of the structure was determined for different diameters. It had established that circular membranes of different diameters withstand the same value of external force.

Introduction. A key role in the micro electronic and mechanical systems (MEMS) is played by a membrane that consists of one or several layers. Each layer has its own mechanical properties. The performance of MEMS strongly depends on the mechanical properties of materials used. Accurate values of mechanical properties (elastic properties, internal stress, strength, fatigue) are necessary for obtaining the optimum performances. Elastic properties are necessary in prediction of the amount of deflection from an applied force and material strength sets device operational limits[1]. For example, during the operation of the X-ray source, a vacuum is created and therefore the membrane must withstand the pressure drop[2]. Also, in view of reliability and life time requirements, mechanical characterization of MEMS materials becomes increasingly important. Small size of MEMS devices often leads to their usage in harsh environments, and good knowledge of mechanical properties may lead to elimination of some of the mechanical failure modes through proper material selection, design, fabrication and packaging

processes [1].

Construction of stand. The values of mechanical properties were determined on the developed stand (Fig.1).



Fig.1 The design of the stand for determination of mechanical properties

The pressure from the compressor was fed to the reducer, which has a maximum pressure limit of 5 (atm). A receiver was installed to reduce pressure drop between reducer and crystal. Several manometers were used in circuit. Manometer was installed between receiver and platform with a crystal. A measurement step of 0.05 (atm) and a measurement limit of up to 2.5 (atm). The second manometer showed pressure from compressor. It was found that the focal length between the surface and the objective should not exceed 5 mm to obtain accurate data. The platform with a crystal consists of a metal cover, a crystal glued to the textolite, and a rubber washer. Made a hole in the metal cover and textolite for working with an optical profilometer.

Experiment. We had used a silicon plate with a diameter of 150 (mm) with a thickness of 460(µm). A membrane had formed on a Si crystal of square shape with a side of 6 (mm). The membrane consists of four dielectric layers of silicon oxide and nitride with a total thickness of 1.26(µm). The topology of set of membranes was a circle with a diameter of 1.0 (mm), 1.4 (mm) and 1.8 (mm), located in the center of the crystal. Figure 2 shows the measurement results for a 1.0 (mm) diameter structure.



Fiq.2 Dependence of deflection of a membrane 1.0 mm in diameter from excess pressure

It can be seen from the graph that elastic (reversible) deformations are present in the membrane. The critical
excess pressure P is 1.6 (atm) for a diameter of 1.0 (mm).

The bulge method of dependence of deflection w from external force (pressure) makes it possible to determine the mechanical properties (biaxial module $E/(1-\mu)$ and critical excess pressure) of the membrane by the formula 1 [1,3]:

$$P = \frac{4 \cdot \sigma_o \cdot t \cdot w}{a^2} + \frac{8 \cdot E \cdot t \cdot w^3}{3 \cdot (1 - \mu) \cdot a^4} \tag{1}$$

where P is the excess pressure, w is the deflection of the center of the membrane; σ_o , a, t, E and μ are residual stress, radius, thickness, Young's modulus and Poisson's ratio of the circular membrane.

The bulge method is based on the principle: membrane surface is flat without excess pressure. Applying an external action (in our case, an excessive air pressure by means of a compressor) perpendicular to the plane of the surface of test crystal, it is possible to measure the dependence of deflection of membrane on external force.

The value of residual stresses σ_0 had determined by the method developed earlier by the authors [4] by means of a profilometer and amounted to 200 (MPa). The magnitude of the biaxial module $E/(1-\mu)$ had calculated by the formula (1): \mathcal{O} 1.0 (mm) 132(GPa); \mathcal{O} 1.4 (mm) 156 (GPa); \mathcal{O} 1.8 (mm) 143 (GPa). The value correlates with the experimental result for a membrane consisting of one pair SiO₂/Si₃N₄ 190 (GPa) [5]. Also, the value of critical excess pressure had determined: \mathcal{O} 1.0 (mm) 1.6(atm); \mathcal{O} 1.4 (mm) 0.8 (atm); \mathcal{O} 1.8 (mm) 0.5 (atm). The results confirm that the size effect and technological parameters of the process affect the elasticity characteristics of materials[1].

It is known from [6] that Young's modulus of oxide silicon $E(SiO_2)$ is 70 (GPa), Poisson's ratio of oxide silicon $\mu(SiO_2)$ is 0.2, Young's modulus of nitride silicon $E(Si_3N_4)$ is 270 (GPa), Poisson's ratio of nitride silicon $\mu(Si_3N_4)$ is 0.27. Further, we had calculated by formula (2) the value of the Young's modulus of the membrane E_m from mathematical model presented in [7]:

$$E_m = \frac{Esio_2 \cdot Hsio_2 + E_{Si3N4} \cdot H_{Si3N4}}{Hsio_2 + H_{Si3N4}}$$
(2)

where H_{SiO2} is thickness of SiO₂, H_{Si3N4} is thickness of Si₃N₄.

Similarly, the Poisson's ratio had calculated. In our case, H_{sio2} is 1.0 (um), H_{Si3N4} is 0.26 (um), E_m is 111 (GPa), u_m is 0.21. Hence, analytical value of biaxial module $E_m/(1-\mu_m)$ of membrane SiO₂/Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄ is 142 (GPa). The experimental and analytical value correlates well.

As is known, the magnitude of the force F is equal to the product of the pressure on the area (formula 3):

$$F = P^* \cdot \pi \cdot a^2 \tag{3}$$

As a result of the experiment it had established that circular membranes of different diameters can withstand the same value of external force. The value of external force is 125 (mN).

Summary. We had presented design of the stand by bulge method. Stand allows to control the change in the deflection of the membrane from excess pressure in steps of 0.05 (atm). Experimental value of biaxial module $E/(1-\mu)$ of membrane SiO₂/Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄ is 144±12 (GPa). It has been established that as the area of the membrane decreases from 2.54 (mm²) to 0.785 (mm²), critical excess pressure had shown. The limiting force of the external action on the membrane was independent of the surface area and was 125(mN).

Acknowledgments. The work was supported by the Minobrnauki RF (Goszadanie № 16.2475.2017/4.6) and conducted using the equipment of Multi-access center «Microsystem technics and electronic component base» MIET.

REFERENCES

- 1. Kenichi Takahata, Micro Electronic and Mechanical Systems, ISBN 978-953-307-027-8, 386 pages, Publisher by InTech, 2009, chapter 11 Mechanical Properties of MEMS Materials
- 2. Djuzhev, N.A., Makhiboroda, M.A., Preobrazhensky, R.Y. et al. J. Synch. Investig. ,2017, 11: 443.

DOI:10.1134/S1027451017020239

- 3. Benoit Merle, Mechanical Properties of thin films studied by bulge testing, Thesis, Ph.D., 2013
- Djuzhev, N.A., Dedkova, A.A., Gusev, E.E., Makhiboroda, M.A., Glagolev, P.Y. Non-Contact Technique for Determining the Mechanical Stress in thin Films on Wafers by Profiler. Source of the Document IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, DOI: 10.1088/1757-899X/189/1/012019
- Martins, On the determination of Poisson's ratio of stressed monolayer and bilayer submicron thick films, Microsystem Technologies September 2009, Volume 15, Issue 9, pp 1343–1348, DOI: 10.1007/s00542-009-0822-5
- Laconte J., Flandre D., Raskin J.-P., Micromachined Thin-Film Sensors for SOI-CMOS Co-Integration, Springer, 294 p., 2006.
- Astashenkova, Physico-technological basis of management mechanical stresses in thin film compositions of micromechanics, Thesis, Ph. D., 2015

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛАМИ CR И V НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ INFLUENCE OF ALLOYING BY CR AND V ON STRUCTURAL-PHASE STATE OF AUSTENITE STEEL

Т.В. Демент², И.А. Курзина¹, Н.А. Попова^{2,3}, Е.Л. Никоненко^{2,4}

T.V. Dement², I.A. Kurzina¹, N.A. Popova^{2,3}, E.L. Nikonenko^{2,4}

Россия, 1 - Национальный исследовательский Томский государственный университет Россия, 2 - Томский государственный архитектурно-строительный университет, tarasevi416@mail.ru Россия, 3 - Институт физики прочности и материаловедения СО РАН Россия, 4 - Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Аннотация. В представленной статье рассматривается влияние легирования стали элементами Сг и V на фазовый состав и микроструктуру. Методом ПЭМ проведено исследование фазового состава и микроструктуры стали до и после легирования. Установлено, что легирование стали привело к изменению параметров кристаллической решетки γ -фазы, и уменьшению скалярной плотности дислокаций.

Annotation. In this paper was to study the effect of alloying Cr and V steel on the phase composition and microstructure. Investigation of the phase composition and microstructure of steel before and after doping were done with the help of transmission electron microscopy (TEM). It is found that the alloying of the steel resulted in a change of the crystal lattice parameters γ -phase and decrease the dislocation density scalar.

Введение

В настоящее время одним из наиболее широко используемых материалов, обладающим высокой изностойкостью, является марганцовистая аустенитная сталь, служащая для изготовления деталей, износ которых сопровождается ударами, большими давлениями и постоянными нагрузками. С целью повышения механических свойств в марганцевую аустенитную сталь вводят легирующие элементы, такие как Cr и V [1– 2]. Введение в сталь легирующих элементов Cr и V приводит к значительному увеличению предела текучести и вместе с тем снижает коэффициент деформационного упрочнения [2].

В таких источниках как [3] были проведены исследования механических свойств среднеуглеродистой стали модифицированной 0,45 вес. % V, введение, которого привело к мелкозернистой структуре ферритной фазы и уменьшило количество неметаллических включений. Аналогичный исследования были проведены в статьях [4, 5], упор сделан на влияние V и C на повышение механических свойств, вследствие увеличения количества деформационных двойников. Так же присутствуют результаты исследований по растворению карбида ванадия в стали [6]. Однако, исследований по влиянию V и Cr на структурно-фазовое состояние стали ранее сделано не было.

Таким образом, изучение структурно-фазового состояния аустенитной стали до и после легирования, является актуальной задачей.

Материалом исследования является аустенитная сталь 1,1С-12Mn-Fe (1,15 вес.% С, 12,5 вес.% Мn, 0,68 вес.% Si, 0,016 вес.% S, 0,012 вес.% P). После предварительной ковки сталь подвергалась закалке при 1050°C температуре (30 минут) С последующим охлаждением в воде. Исследования микроструктуры и фазового состава проведены 1) в закаленном состоянии (исходное состояние стали), 2) после введения легирующих вес. % Сг и 0,31 вес. % V. Структурные 1,94 элементов исследования выполнялись методами рентгеноструктурного анализа и электронной дифракционной микроскопии. Съемки рентгенограмм для определения фазового состава проводились на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном Fe K $_{lpha}$ излучении. Электронно-микроскопические

исследования проведены на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ и рабочем увеличении в колонне микроскопа 25000 крат.

Проведенные исследования показали, что матрица полностью стали является аустенитной. Аустенит, или γ -фаза, имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку и представляет собой твердый раствор на основе железа атомов внедрения (углерода, кислорода, азота и др.) и замещения (марганца, хрома, ванадия и др.) одновременно. Основные узлы В кристаллической решетке занимают атомы железа, атомами октаэдрические междоузлия частично заняты внедрения, а именно, атомами углерода. Параметр кристаллической решетки у-фазы по данным рентгеноструктурного анализа равен 0,3610 ± 0,00005 нм.

Проведенные ПЭМ исследования подтвердили, что матрица стали В исходном состоянии является полностью аустенитной. Исследования показали, что дефектная структура представлена, В основном, хаотически расположенными дислокациями. В отдельных местах удается наблюдать образование длинных дислокаций, вытянутых вдоль направлений <110>, параллельных следам пересечений плоскостей [111], с поверхностью фольги. Это свидетельствует о что достаточно TOM, эта сталь имеет низкую энергию дефекта упаковки И расщеплены частичные. И поэтому дислокациям дислокации на энергетически выгодно располагаться вдоль этих направлений. Еще реже В стали присутствуют скопления, также вытянутые вдоль направлений <110>. Это расщепленные дислокации. Следует отметить, что дефекты упаковки в стали не обнаружены [7]. Была измерена скалярная плотность дислокаций в матрице стали. Оказалось, что её среднее значение имеет величину ρ_{γ} = 2,7 · 10⁹ см⁻².

Одновременно с формированием дислокационной структуры в процессе закалки происходит формирование механических (или, как их еще называют, деформационных) микродвойников в виде отдельных пакетов. Каждый пакет состоит из групп параллельных микродвойников, плотно расположенных, с частичным заполнением объема между ними матричным материалом (рис.1).



255

Рис. 1. Пакет микродвойников в аустенитной стали в исходном состоянии:

а – светлопольное изображение; б – микродифракционная картина содержит плоскости (110) γ-фазы и (110) двойника; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [111] двойника (дв.). Стрелкой на (а) показано направление выделения микродвойников, пунктирной линией на (б) – след габитусной плоскости.

Как показали проведенные исследования, двойникование всегда начинается от границы зерна. Оканчиваться микродвойники могут внутри зерна, а могут простираться через все зерно вплоть до противоположной границы. При этом пакеты микродвойников расположены вдоль плотноупакованных плоскостей {111}_γ.

В структуре сплава, дополнительно легированного Cr и V, наблюдаются некоторые изменения по нелегированным Матрица сравнению С сплавом. сплавов остается полностью аустенитной. Это хорошо согласуется С данными рентгеноструктурного анализа и еще раз подтверждает, что легирование железомарганцевых сплавов Cr и V приводит к расширению γ-области [8, 9]. Тем не менее, добавка легирующих элементов Cr и V приводит к некоторому увеличению параметра кристаллической решетки γ-фазы. А именно, параметр кристаллической решетки γ-фазы теперь равен 0,3617 ± 0,00005 нм. Это объясняется тем, что Cr и V входят в кристаллическую решетку γ -твердого раствора, а их атомные радиусы больше, чем атомный радиус Fe.

Дислокационная структура также основном представлена хаотически В расположенными дислокациями (рис.3а), однако средняя скалярная плотность дислокаций несколько ниже и CM⁻². 2.0·10⁹ составляет Как нелегированном И В состоянии, ργ В метах отдельных матрицы стали присутствуют длинные дислокации (рис.3б) И (рис.3в), дислокационные скопления вытянутые также вдоль плотноупакованных направлений типа <110>. Это связано С расщеплением сверхчастичных дислокаций. Дефектов упаковки также не было обнаружено. Механические микродвойники в стали, легированной Cr и V, присутствуют в незначительном количестве.

Заключение

Исследования, методами электронной дифракционной микроскопии проведенные И рентгеноструктурного легирование анализа, показали, ЧТО аустенитной стали 1,1С-12Mn-Fe элементами Cr и V не изменяет ни фазового состава, ни типа дефектной структуры. Однако, легирование привело К изменению параметров кристаллической решетки γ-фазы, так же уменьшилась скалярная плотность дислокаций.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0123, идентификатор RFMEFI57517X0123.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Богачев И.Н., Еголаев В.Ф. *Структура и свойства железомарганцевых сплавов*. М.: Металлургия, 1973. 295с.
- 2. Волынова Т.Ф., Высокомарганцевые стали и сплавы М.: Металлургия, 343 стр.
- Wei-junHUI, Cheng-weiSHAO, Yong-jianZHANG, Si-lianCHEN , HanDONG , *Influence of Vanadium on Fracture Splitting Property of Medium Carbon Steel*, Journal of Iron and Steel Research, International, Volume 23, Issue 5, May 2016, Pages 475-483.
- 4. E.G. Moghaddama, N. Varahrama, P. Davamia, *On the comparison of microstructural characteristics and mechanical properties of high-vanadium austenitic manganese steels with the Hadfield steel*, Materials Science and Engineering A, Volume 532, 15 January 2012, Pages 260-266

- S.B. Sant, R.W. Smith, Mechanism of Work-Hardening in Hadfield's Steel and the Influence of Minor Amounts of Vanadium, Strength of Metals and Alloys (ICSMA 7) Proceedings of the 7th International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Montreal, Canada, 12–16 August 1985, Pages 219-224.
- 6. Xinjie Di, Miao Li, Zhenwen Yang , Baosen Wang , Xiaojiang Guod, *Microstructural evolution, coarsening behavior of vanadium carbide and mechanical properties in the simulated heat-affected zone of modified medium manganese steel*, Materials and Design, Volume 96, 15 April 2016, Pages 232-24
- 7. N. Popova, T. Dement, E. Nikonenko, I. Kurzina and Ed. Kozlov, *Phase Structure and Phase Composition of Manganese Steels Modified by Alloying Elements*, AIP Conf. Proc. 1800 (2017), p. 030001
- 8. Лысак Л.И., Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. (Техника, Киев, 1975), 304с.
- 9. П.Ю. Волосевич, *К вопросу о зарождении ε-фазы при γ→ε мартенситном превращении, Металлофизика.* 1979. Вып.75. С.43-48.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

RESEARCHES OF TWO-COMPONENT COATINGS BY METHOD OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Денисова А.Г., Овечкина Т.А.

Denisova A.G., Ovechkina T.A.

Россия, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», aliona.denisova.tlt@gmail.com

В работе представлены результаты получения и исследования электролитических медь-цинковых покрытий. В ходе исследований на дифференциальном сканирующем калориметре в атмосфере кислорода обнаружено, что происходит изменение морфологии покрытия и концентрации цинка в нем.

This work presents the results of the study and obtaining an electrolytic copper-zinc coating. Research in oxygen atmosphere on differential scanning calorimeter has shown that morphology of the coating and the concentration of zinc in it are changed.

Развитие многих современных технологических процессов невозможно без внедрения новых производственных подходов и функциональных материалов, в частности, для катализа и каталитических методов очистки воды и воздуха [1]. Анализ работ показал, что зачастую катализаторы состоят из нескольких компонентов, в качестве которых выступают медь, хром, никель, кобальт, цинк, цирконий и др. Эти элементы входят в состав катализаторов в различных концентрациях в зависимости от температурных условий протекания и назначения реакции [2]. Одним из основных требований к катализаторам является наличие развитой поверхности. Для увеличения удельной поверхности используются различные подходы: химическое травление икосаэдрических малых частиц меди [3], образование дефектных кристаллов меди [4]. Однако, в этих случаях полученные материалы являются однокомпонентными. Поэтому также применяют термическую обработку [5-8] и нанесение барьерного покрытия с последующей термической обработкой, изменяя фазовый состав покрытия [8].

В данной работе проводились калориметрические исследования двухкомпонентных (медь-цинковых) покрытий, содержащих разную концентрацию цинка. Различие в концентрации цинка обусловлено тем, что каталитические свойства медьсодержащих систем могут регулироваться путем применения модификаторов, в качестве одного из которых может выступать цинк [2, 9]. Известно, что различные каталитические реакции осуществляются при определенных температурных условиях. Поэтому целью данных исследований являлось выявление морфологических изменений в медь-цинковых покрытиях в температурных полях и определение

максимального интервала температур, при которых целесообразно было бы их использовать в качестве катализаторов.

Образцы для калориметрических исследований получали методом электроосаждения из раствора электролита. Состав электролитов: медь (II) азотнокислая - 10 г/л, цинк (II) азотнокислый, где для образцов серии №1 он составил – 100 г/л, для серии №2 – 200 г/л и дистиллированная вода. Электроосаждение всех образцов проводилось при помощи потенциостата-гальваностата ElinsP-150J в потенциостатическом режиме при перенапряжении 400мВ в течение 30 минут по методике, отработанной ранее в работах [10, 11].

Для исследования морфологии покрытий до и после калориметрических исследований применяли сканирующую электронную микроскопию (CЭM Carl Zeiss Sigma). Рентгеноспектральный анализ (PCA) осуществляли с помощью специальной приставки (Carl Zeiss Sigma). Для определения удельной поверхности использовали низкотемпературную газовую адсорбцию (Thermo Scientific Surfer). Калориметрические исследования всех образцов одинаковой массы (5,9±0,2) мг осуществлялись на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) HITACHI EXTAR X-DSC 7000 при одинаковых условиях эксперимента: в атмосфере кислорода в интервале температур от 25 до 600°С в открытых алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10°С/мин и скоростью подачи газа 50 мл/мин.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов первого типа до проведения калориметрических исследований (Рис. 1 а) показали равномерное медь-цинковое покрытие, состоящее из мелких частиц меди средним размером от 350 нм до 500 нм, объединенных в более крупные образования, которые окружены наноразмерными пластинами цинка. Удельная поверхность покрытия в этом случае составляла порядка 50 м²г⁻¹ [10]. Поверхность образцов второго типа представляла собой медь-цинковое покрытие с равномерно (по всей поверхности) распределенным цинком между медь-цинковыми частицами микронных размеров (Рис. 1 г). СЭМ изображения такого покрытия позволяют утверждать, что сферические частицы в покрытии состоят из наноразмерных медных кристаллитов, окруженных электроосажденным цинком. РСА анализ показал в образце первого типа около 17 масс.% цинка, 79 масс.% меди, 4 масс.% кислород, а в образце второго типа наблюдается увеличение цинка в покрытии по сравнению с образцом первого типа примерно в 2 раза (58 масс.% меди, 15 масс.% кислород). Увеличение концентрации цинка в покрытии приводит и к увеличению удельной поверхности.



Рис. 1 - Микрофотографии образцов: а, г - после электроосаждения; б, д - после ДСК исследований и термограммы ДСК (в, е). Образец № 1 - а, б, в; образец № 2 - г, д, е

На рисунке 1 в, е представлены результаты калориметрических исследований образцов первой и второй серии, проведенных в атмосфере кислорода. Условия проведения экспериментов были одинаковыми. Графики ДСК показывают наличие большого количества как эндотермических, так и экзотермических пиков (Рис. 1 в, е). Причем начиная от температуры 50 °C до 220-230 °C в том и другом образце происходят физикохимические процессы, сопровождающиеся поглощением теплоты. При этом изменение энтальпии более существенно происходит у образца с большим содержанием цинка. Затем начинаются процессы с выделением теплоты. Здесь ситуация меняется. Изменение энтальпии образца №1 больше, чем у образца №2. По нашему мнению, при температурах выше 200°С, возможно частичное испарение наноразмерных пластин цинка. На эти предположения указывают и результаты СЭМ. РСА анализ показал, что концентрация цинка в покрытиях резко снизилась и составила 4 масс.% и 11 масс.% для образца №1 и №2 соответственно. При этом произошло увеличение концентрации кислорода для образца №1 – 11 масс.%, для №2 – 16 масс.%, которое связано с окислительными процессами как цинка, так и меди.

Таким образом, предварительные результаты калориметрических исследований показали, что не целесообразно использовать медь - цинковые покрытия в высокотемпературном катализе (выше 200 °C) в силу интенсивного уменьшения концентрации цинка (активного компонента) в покрытии. При этом происходит окисление и спекание медных наноразмерных кристаллов меди и, как следствие, уменьшение удельной поверхности образца. Исследования медь-цинковых покрытий в температурных полях продолжаются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517 а

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди <u>Викарчук А.А., Романов А.Е.</u> Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 1. С. 87-98.
- 2. Дегидрирование метанола на медьсодержащих катализаторах, модифицированных оксидом цинка <u>Ведягин А.А., Цырульников П.Г., Струихина Н.О., Дашук Т.А., Бубнов А.В.</u> Катализ в промышленности. 2006. № 3. С. 29-33
- 3. Получение материалов с развитой поверхностью путем термообработки и последующего химического травления икосаэдрических малых частиц меди, полученных методом электроосаждения Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Ясников И.С., Викарчук А.А. Электрохимия. 2015. Т. 51. № 12. С. 1317.
- 4. Влияние механической активации катода на структуру микрокристаллов электролитической меди Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г. Деформация и разрушение материалов. 2017. № 2. С. 20-24.
- 5. Особенности поведения электролитических медных порошков различных морфологических форм в температурных полях Овечкина Т.А., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г. Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 2 (26). С. 120-124.
- Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью, состоящих из наноразмерных структур Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Шафеев М.Р., Овечкина Т.А. В сборнике: Перспективные материалы и технологии Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. Под редакцией В.В. Рубаника. 2017. С. 284-286.
- 7. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок <u>Викарчук А.А., Власенкова Е.Ю., Грызунова Н.Н.</u> Известия Самарского научного центра Российской академии наук. <u>2008.</u> № S6. <u>С. 44-49.</u>
- 8. Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью методами электроосаждения и термообработки Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Денисова А.Г.,

Шафеев М.Р. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14. № 1. С. 9-15.

- 9. Synergy between Cu and ZnO for methanol conversions over Cu-ZnO catalysts / Y. Okamoto [et al] // Chem. Lett. 1984. Vol.13. №1. Pp. 71-74.
- 10. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное методом электроосаждения металла <u>Денисова</u> А.Г. Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2016. № 2 (36). С. 29-34.
- 11. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное из комплексного электролита Денисова А.Г., Викарчук А.А., Фирсов В.С., Грызунова Н.Н. В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 270.

МОНИТОРИНГ НАКОПЛЕНИЯ ПОЛИ-3-ГИДРОКСОБУТИРАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО БАКТЕРИЯМИ ШТАММОВ AZOSPIRILLUM BRASILENSESP7 И CD, МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ MONITORING OF THE ACCUMULATION OF POLY-3-HYDROXYBUTYRATE SYNTHESIZED BY AZOSPIRILLUM BRASILENSE STRAINS SP7 AND CD USING FTIR SPECTROSCOPY

Ю.А. Дятлова, А.В. Тугарова, А.А. Камнев

Yu.A. Dyatlova, A.V. Tugarova, A.A. Kamnev Россия, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, e-mail: jdyatlowa2013@yandex.ru

Методом инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии было изучено накопление поли-3-гидроксобутирата (ПГБ; сложного полиэфира, синтезирующегося в клетках бактерий в некоторых стрессовых условиях, представляющего собой экологически чистую замену традиционным пластикам) бактериями штаммов Azospirillum brasilense Sp7 и Cd в условиях трофического стресса, т.е. при относительно малых концентрациях источника связанного азота в среде, и определены оптимальные условия для его наиболее интенсивного синтеза.

The accumulation of poly-3-hydroxybutyrate (PHB, synthesized in microbial cells under certain stress conditions, which is an environmentally safe substitute for traditional plastics) by the bacterium Azospirillum brasilense (strains Sp7 and Cd) under trophic stress (i.e., at relatively low concentrations of the bound nitrogen source in the medium) were studied and the optimal conditions for its most intensive synthesis have been determined using FTIR spectroscopy.

Инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия (ИКФС, FTIR spectroscopy) – это метод, основанный на регистрации колебательных переходов функциональных групп в (макро)молекулах при непосредственном поглощении веществом ИК-излучения. Метод ИКФС становится все более популярным и находит широкое применение в различных биологических исследованиях, а также активно используется при изучении бактериально синтезированных слржных полиэфиров – полигидроксоалканоатов (ПГА) [1, 2]. На сегодняшний день ПГА являются одними из наиболее изучаемых и используемых биопластиков. Они легко разлагаются в течение 1–2 лет до экологически безопасных соединений под действием как различных микроорганизмов, так и физико-химических факторов окружающей среды. Накапливаясь в клетках бактерий при стрессовых условиях, ПГА также существенно повышают их выживаемость, играя роль запасных веществ (по углероду и энергии) в отсутствие других источников питания. Надо также отметить, что при использовании метода ИКФС для анализа достаточно порядка 1–10 мг образца.

Хорошим модельным объектом для изучения синтеза ПГА методом ИКФС являются ризобактерии вида

Azospirillum brasilense (распространенные грам-отрицательные ризобактерии), синтезирующие только один вид ПГА – поли-3-гидроксобутират (ПГБ) [3], что значительно облегчает анализ получаемых ИК-спектров. Ранее с использованием метода ИКФС в режиме диффузного отражения (DRIFT mode) были охарактеризованы некоторые особенности и различия накопления ПГБ в условиях различных стрессов (трофический стресс, тяжелые металлы) клетками различных штаммов А. brasilense in vivo [1, 2]. Известно, что в условиях трофического стресса А. brasilense может синтезировать ПГБ до 75% от сухой биомассы [4]. В данном исследовании при помощи метода ИКФС в режиме пропускания (transmission mode) в течение 9 сут. (измерения проводили на 1, 2, 3, 6, 8 и 9 сут. роста) осуществляли мониторинг накопления ПГБ штаммами А. brasilense Sp7 и Cd. Для синтеза ПГБ готовили среды с различные условия (контроль). На рис. 1 представлены спектры, отражающие процесс накопления ПГБ штаммом А. brasilense Cd (0,21 г/л NH₄Cl) в течение 9 сут.





На ИК-спектрах ПГБ (и другие ПГА) дает ряд характерных полос, соответствующих: валентным С-Hколебаниям групп CH₂ и CH₃, в области 2930–2980 см⁻¹; валентным колебаниям карбонильной группы (C=O) сложноэфирного фрагмента макромолекулы биополимера в области 1720–1750 см⁻¹; колебаниям связей С– О–С полиэфирной цепи в области 1110–1350 см⁻¹. На спектрах образцов бактериальных клеток полоса карбонильной группы (в отличие от остальных) не перекрывается другими полосами, соответствующими основным биомакромолекулам в данных образцах, что позволяет легко идентифицировать ПГБ *in situ* (как есть, без его выделения из клеток) методом ИКФС.

Было установлено, что у штаммов *А. brasilense* Sp7 и Cd накопление полиэфира происходило отлично друг от друга. На спектрах образцов штамма *А. brasilense* Sp7, культивируемых в течение 1 сут. при добавлении 0,1 и 0,21 г/л NH₄Cl в среду, наблюдалась интенсивная полоса карбонильной группы, что свидетельствовало о значительном накоплении ПГБ уже на ранних стадиях роста культуры. В то же время спектры 1 сут. культуры штамма *А. brasilense* Cd, выращенной в идентичных условиях, характеризовались отсутствием ПГБ (см. рис. 1, спектр 1; слабое плечо в области ~1730 см⁻¹ отвечает содержанию относительно небольших количеств других сложных эфиров клетки – липополисахаридов и фосфолипидов). Дальнейший синтез полиэфира у этих двух штаммов происходил с аналогичной динамикой – наиболее интенсивные полосы поглощения карбонильной группы появлялись на спектрах образцов, выращенных в течение 2 и 3 сут. при концентрациях 0.1 и 0.21 г/л NH₄Cl в среде (см. рис. 1, спектр 2). После 6 сут. культивирования на спектрах культур обоих штаммов наблюдалось снижение интенсивности полосы карбонильной группы (см. рис. 1, спектр 3), что отражает переход культуры к расходованию накопленного ПГБ при постепенном исчерпании питательных веществ в среде. Культуры штаммов A. brasilense Sp7 и Cd, культивируемые при концентрации 0,5 г/л источника аммония в среде, не синтезировали ПГБ, т.к. данные условия являются оптимальными для их роста. На основании проделанной работы можно сделать вывод, что наибольшие количества ПГБ синтезировались на 3 сут. роста при концентрации 0,1 и 0,21 г/л NH₄Cl в среде. Следует отметить, что при повторном эксперименте наблюдались некоторые различия в накоплении ПГБ, что может объясняться гетерогенностью культур.

Таким образом, использование метода ИК-фурье-спектроскопии позволило без дополнительных стадий выделения и очистки ПГБ определить оптимальные условия культивирования для наиболее интенсивного его синтеза и накопления бактериями штаммов *А. brasilense* Sp7 и Cd.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 17-08-01696-а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Kamnev A.A., Tugarova A.V., Tarantilis P.A., Gardiner P.H.E., Polissiou M.G. Comparing poly-3-hydroxybutyrate accumulation in *Azospirillum brasilense* strains Sp7 and Sp245: The effects of copper(II) // Appl. Soil Ecol. – 2012. – V. 61. – P. 213–216.
- Камнев А.А., Тугарова А.В., Антонюк Л.П. Эндофитный и эпифитный штаммы *Azospirillum brasilense* поразному отвечают на стресс, вызываемый тяжелыми металлами // Микробиология. – 2007. – Т. 76. – № 6. – С. 908–911.
- Itzigsohn R., Yarden O., Okon Y. Polyhydroxyalkanoate analysis in *Azospirillum brasilense* // Can. J. Microbiol. - 1995. - V. 41, No. 1. - P. 73-76.
- Bashan Y., Holguin G., de-Bashan L.E. *Azospirillum*-plant relationships: physiological, molecular, agricultural, and environmental advances (1997–2003) // Can. J. Microbiol. – 2004. – V. 50. – P. 521-577.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОТОННО-ОБЛУЧЕННОЙ СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ ОЛОВО-ЖЕЛЕЗО PHASE TRANSFORMATIONS IN PROTON-IRRADIATED TIN-IRON LAYERED SYSTEM

Жубаев А.К.¹, Кантарбай Е.А.², Салихова Ж.А.¹

Zhubaev A.K.¹, Kantarbay Ye.A.², Salikhova Zh.A.¹

1 - Казахстан, Актюбинский региональный государственный университет им.К.Жубанова, mosslab.kz@mail.ru 2 - Казахстан, Международный университет информационных технологий, mosslab.kz@mail.ru

Методом мессбауэровской спектроскопии проведены исследования слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм), подвергнутой протонному облучению. Были установлены и идентифицированы вновь образованные фазы. Определена концентрация атомов олова в твердом растворе на основе альфа-железа.

The investigations of proton irradiated layered system $Sn(4\mu m)$ -Fe(10 μm) are performed. The formed phases were established and identified. The concentration of Tin atoms in alfa-Iron based solid solution was determined.

Научный и практический интерес вызывает разработка новых эффективных технологий, которые позволяют создавать конструкционные материалы, работающие в условиях агрессивных сред, при значительных механических, термических, радиационных и других нагрузках [1].

Интерметаллидные соединения системы Fe-Sn обладают жаропрочностью, высокой теплопроводностью, твердостью, окалиностойкостью, устойчивостью против воздействия агрессивных жидких и газовых сред [2]. Получение таких покрытий возможно с использованием ионных технологий [3].

В настоящей работе представлены результаты исследований фазовых превращений в слоистой системе Sn-Fe после облучения протонами.

Подложки приготовлялись прокаткой α-Fe чистотой 99,98% до толщины 10±1мкм и отжигалось при температуре 850°C в течение 2 ч для устранения наведенных при прокатке дефектов кристаллической структуры. Методом магнетронного напыления наносились слои олова толщиной 4 ± 0,1 мкм.

Подготовленные образцы слоистой системы Sn(4 μm)-Fe(10 μm) были облучены протонами с энергией E=1.4 МэВ на ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1 (ИЯФ КАЭ МИНТ РК).

Мессбауэровские исследования с регистрацией γ - квантов в геометрии "на прохождение" (МС) были выполнены на спектрометре MS1104ME при комнатной температуре. Источником γ-квантов служил ⁵⁷Co(Rh) активностью ~5 мКи. Калибровка спектрометра осуществлялась с помощью эталонного образца α-Fe. Обработка экспериментальных спектров выполнена методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров [4].

Были проведены мессбауэровские исследования образцов (см.рис.1).





а – исходной фольги α-Fe; б – слоистой системы Sn(4 μm)-Fe(10 μm) после протонного облучения; в – центральной области Для сравнения приведен спектр ядер ⁵⁷Fe в исходной фольге α-Fe (рис.1а). Видно уширение линий зеемановского секстета (H_n≈330 кЭ), характерного для ядер железа, расположенных в матрице альфа-железа, и появление дополнительных фаз с существенно меньшими значениями сверхтонкого поля.

Спектры обработаны программой DISTRI-M [4] восстановлением трех функций сверхтонкого поля. Полученные значения сверхтонкого поля согласуются с литературными данными по фазам FeSn и Fe₃Sn₂ [5,6]. Параметры фаз представлены в табл.1.

Darameter	Dhaca 1	Dhace 2	Phase 3				
Parameter	Phase 1	Phase 2	1	2	3	All	
I, %	14.4±0.6	8.2±0.5	2.1±0.5	3.9±0.6	71.4±0.8	77.4±1.1	
δ, mm/s	0.52±0.06	0.00±0.11	0.08±0.03	0.06±0.03	0.03±0.04	0.04±0.04	
ε, mm/s	-0.10±0.05	0.26±0.09	-0.02±0.03	-0.01±0.03	0.00±0.04	0.00±0.04	
H _n , kOe	110.8±0.5	191.3±1.0	281.4±1.7	302.0±0.9	328.3±0.1	325.7±.04	

Таблица 1 – Гі	араметр	ры обр	разованны,	х фаз	(full)
----------------	---------	--------	------------	-------	--------

Причем, учитывая, что распределение 3 имеет трехмодальный вид (рис.2), для фазы 3 определены и приведены параметры всех парциальных спектров. Ввиду того, что при облучении протонами в камере ускорителя охлаждение образцов не осуществлялось, мог произойти неконтролируемый нагрев облучаемой поверхности образца, о чем свидетельствует потемнение центральной части образца. Поэтому с помощью свинцовых коллиматоров были экранированы края образца, а γ -кванты, проходящие через центральную часть, регистрировались детектором мессбауэровского спектрометра. Полученный экспериментальный спектр приведен на рис.1в.

Были восстановлены три функции распределения сверхтонкого поля с параметрами (табл.2).

В распределении сверхтонких полей в области значений поля, близких к 330 кЭ присутствуют три мода (рис.2), каждый из которых соответствует наличию в окружении мессбауэровского атома 8 атомов железа, 7 атомов железа и 1 атома олова, 6 атомов железа и 2 атомов олова, соответственно.

Таблица 2 – Параметры вновь образованных фаз (central area)

Darameter	Phase 1	Phase 2	Phase 3				
Parameter			1	2	3	All	
I, %	18.8±0.4	6.8±0.3	2.4±0.5	6.3±0.6	65.8±0.7	74.4±1.1	
δ, mm/s	0.44±0.03	0.08±0.14	0.07±0.03	0.06±0.03	0.04±0.03	0.04±0.03	
ε, mm/s	-0.14±0.03	0.32±0.14	-0.01±0.03	-0.00±0.03	0.00±0.03	0.00±0.03	
Hn, kOe	104.7±0.4	191.4±0,9	275.6±1.5	302.2±0.6	327.9±0.1	324.1±.04	

На рис.3 представлена зависимость относительных интенсивностей парциальных спектров от числа атомов m олова в ближайшем окружении атомов железа. Пунктирными и сплошными линиями приведен результат расчета вероятности заполнения ближайшего окружения при концентрациях олова 1% и 1,52%.



Рис. 2 – Распределение сверхтонкого поля для атомов железа в твердом растворе α-Fe(Sn) – фаза 3



Рис. 3 – Вероятность заполнения ближайшего окружения мессбауэровских атомов в образце

В результате проведенных исследований были установлены и идентифицированы вновь образованные фазы, а также была определена концентрация атомов олова в твердом растворе на основе альфа-железа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1. Kadyrzhanov K.K. et al // Nucl. Instr. Meth. B, 1995, vol.103, pp.38-45.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3т, Т.2/Под общ. ред. Н.П.Лякишева.
 М.: Машиностроение, 1997.
- Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: МГУ, 2005, 640с.
- 4. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 341с.
- 5. Kulshreshtha S.K. and Raj P., J. Phys. F: Met. Phys. 1981, V.11. P.281.
- 6. Ichiba S. et al // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V.41. №11. P.2791.

МЕТОДИКА ВЫБОРА ГАЗОЖИДКОСТНЫХ ХРОМАТОГРАФОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ. METHOD OF SELECTION OF GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHS FOR EVALUATION OF THE PROPERTIES OF ORGANIC SOLVENTS OF SPECIAL PURITY.

Заболотная Е.

Zabolotnaya E.

Россия, Научный центр Малотоннажная химия, zabolotnaya.e@inbox

Проведены системные исследования выбора рациональной конфигурации приборно-аналитического комплекса для анализа химических реактивов методом газожидкостной хроматографии органических растворителей особой чистоты.

Systematic studies of the choice of a rational configuration of the instrumental-analytical complex for the analysis of chemical reagents by gas-liquid chromatography of organic solvents of special purity were carried out.

Требования к растворителям особой чистоты по содержанию примесей определяющих применение стимулируют разработку быстрых и точных методов контроля качества. Целью настоящей работы является разработка способа автоматического синтеза методики определения примесей в органических реактивах методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на основании физико-химических свойств вещества – матрицы, требований к указанному реактиву, способа его получения, а также баз данных по условиям анализа аналогичных химических реактивов.

Основными методами определения основного вещества в особо чистых веществах являются: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография. Преобладающим методом определения летучих примесей наиболее распространённых растворителей является газожидкостная хроматография, которая широко используется для определения состава органических веществ. Известен ряд работ, посвящённых автоматизированию разработок технических условий на химические продукты [1]. Основной частью многих технических условий является определение массовой доли основного вещества и лимитирующих примесей методом газожидкостной хроматографии. Однако специально вопрос автоматизации разработки методик не рассматривался [2].

Одно из главных условий при определении содержания примесей в основном веществе методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) является определение чувствительности метода, концентрационных границ определения примеси и решение вопроса о необходимости ее концентрирования (разбавления), влияния на чувствительность типа и параметров работы способа детектирования и другие [3].

Предложенная нами система аналитической разработки газожидкостной методики химических реактивов и особо чистых веществ, включает несколько иерархических информационных уровней: анализируемое вещество, квалификацию, условия определения примесей, подбор оборудования и формирование методик анализа [4].

Газовая хроматография также предпочтительнее при определении органических веществ. Метод отличается быстротой и позволяет обходиться малыми навесками, что существенно при массовом анализе веществ. Применение иерархии при разработке информационной системы аналитического мониторинга органических растворителей повышает качество, и оперативность аналитических исследований. Выбранная информационная технология позволяет создать эффективную, соответствующую международным стандартам систему аналитического мониторинга анализа растворителей особой чистоты методом газожидкостной хроматографии, которую возможно встроить в систему эффективного функционирования современной лаборатории и обеспечить возможность автоматической генерации аналитической части нормативной документации.

Авторы выражают благодарность за научно-методологические консультации, научному руководителю – академику РАН, Мешалкину В. П.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:.

- 1. Мошев Е.Р., Мешалкин В.П. Теоретические основы химической технологии.. Т. 48. № 6. С. 709, АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ЛОГИСТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧИВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, 2014.
- 2. Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Вендило А.Г. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ // Промышленные АСУ и контроллеры. № 11. С. 45-56, 2011.
- 3. Мешалкин В.П., Панина Е.А., Быков Р.С. Теоретические основы химической технологии. Т. 49. № 4. С. 442ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ ИНТЕРАКТИВНОЙ СИСТЕМЫ СМЫСЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕКСТОВ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ, 2015.
- 4. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.:Наука, 236с, 2003.

МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ ОБЪЕДИНЕННЫХ КРИТЕРИЕВ ПРОЧНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЕННОСТЯМИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ

METHOD OF CONSTRUCTION OF THE UNITED STRENGTH CRITERIA FOR STRUCTURAL MATERIALS WITH THE SPECIFICITY OF DEFORMATION

ELEMENTS OF STRUCTURES

Зеньков Е.В.

Zenkov E.V.

Россия, ФГБОУ ВО ИрГУПС, jovanny1@yandex.ru

Предлагается уточненная расчетно-экспериментальная методика оценки прочности элемента конструкции, сочетающая в себе элементы этих двух способов – на основании так называемых объединенных критериев прочности и анализе результатов лабораторных испытаний специальных образцов, имеющих в очаге их разрушения тот же вид НДС, что и в очаге возможного разрушения рассматриваемого элемента конструкции. Реализация методики осуществляется на основе подбора соответствующих экспериментальных лабораторных образцов, вид НДС в рабочей зоне которых совпадает с видом НДС конструкции, прочность которой оценивается. Приведен алгоритм действий по определению прочностных параметров, входящих в уравнение предельного состояния материала конструкции.

We propose an improved calculation and experimental technique for evaluating the strength of the structural element, combining the elements of these two methods - on the basis of the so-called combined strength criteria and analysis of the results of laboratory tests of special specimens having the same type of stress-strain state (SSS) in the focus of their destruction As in the focus of possible destruction of the structural element in question. The implementation of the methodology is based on the selection of appropriate experimental laboratory samples, the type of SSS in the working area of which coincides with the type of construction SSS, the strength of which is estimated. An algorithm for determining the strength parameters entering into the equation of the limiting state of the material of the structure is given.

Учёт вида НДС при оценке конструкционной прочности элементов и деталей машин и механизмов может осуществляться двумя способами. Первый из них, представлен так называемыми объединенными критериями прочности типа Писаренко-Лебедева, Ягна-Бужинского, Друккера-Прагера и др. [1-3], и основан на предварительном определении прочностных характеристик материала рассматриваемой конструкции, определяемых путём квазистатического разрушения лабораторных образцов в условиях типовых видов нагружения этого материала – одноосного растяжения, сжатия и среза (соответственно определение значений σ_{e} , σ_{c*} и τ_{cp}). Второй способ опирается на результаты лабораторных испытаний специальных образцов, имеющих в очаге их разрушения тот же вид НДС, что и в очаге возможного разрушения рассматриваемого элемента конструкции. Ограничивающими обстоятельствами двух способов является различие реального вида НДС конструкции и вида НДС образцов, испытываемых до разрушения при определении величин σ_{e} , σ_{c*} и τ_{cp} , а также необходимость использования разнообразной лабораторной испытательной техники, в том числе специальной испытательной техника с несколькими силовыми приводами, создающая разнонаправленные воздействия на испытываемый образец.

В данной работе рассматривается расчетно-экспериментальная методика, сочетающая в себе элементы двух представленных способов, позволяющая с помощью типовых одноприводных испытательных машин учесть реальный вид НДС элемента конструкции в очаге разрушения. При этом уточнение расчёта достигается за счёт использования экспериментальных данных о разрушении лабораторного образца, напряженное состояние которого в момент разрушения моделирует в рабочей зоне напряженное состояние реальной конструкции.

Для простоты понимания предлагаемого решения, рассмотрим уравнение объединенного критерия Писаренко-Лебедева [1, 3], используемый при оценке статической прочности конструкций, изготовленных из изотропных материалов, и имеющее вид

$$\alpha \sigma_i + (1 - \alpha) \sigma_1 A^{1 - \Pi} = \sigma_e, \qquad (1)$$

где σ_i – интенсивность напряжений в возможном очаге разрушения

$$\sigma_{i} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{1} - \sigma_{2})^{2} + (\sigma_{2} - \sigma_{3})^{2} + (\sigma_{3} - \sigma_{1})^{2}}, \qquad (2)$$

σ₁, σ₂, σ₃ – главные напряжения, возникающие в этом очаге; *Л* – коэффициент Смирнова-Аляева [4, 5], характеризующий вид НДС в рассматриваемой точке, определяемый равенством

$$\Pi = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{\sigma_i},\tag{3}$$

(в случае двухосного растяжения величина Π достигает значения Π = 2, в случае простого одноосного растяжения Π =1, простого одноосного сжатия Π =-1); α и A – эмпирические константы, характеризующие прочность материала (далее – прочностные параметры материала) и вычисляемые по формулам

$$\alpha = \frac{\sigma_{\scriptscriptstyle B}}{\sigma_{\scriptscriptstyle CMC}}, \quad A = \frac{\varphi - \sqrt{3\alpha}}{1 - \alpha}, \quad \varphi = \frac{\sigma_{\scriptscriptstyle B}}{\tau_{\scriptscriptstyle K}}.$$
(4)

Суть в следующем. Из уравнения (1) видно, что α и *A* могут рассматриваться как коэффициенты эмпирической формулы, характеризующие конструкционную прочность материала рассматриваемой конструкции с определенными расчетными значениями величин σ1^{пред}, σ1^{пред}, σ1^{пред}. Т.е. параметры α и *A* могут быть вычислены непосредственно из уравнения (1), зная остальные его параметры – σ1^{пред}, σ1^{пред}, σ1^{пред}, ^{пред}, ^п, ^{пред}, ^{пред}, ^{пред}, ^{пред}, ^п, ^п, ^{пред}, ^{пред}, ^п, ^{пред}, ^п, ^п, ^{пред}, ^п, ^п, ^п, ^п,

При реализации предлагаемого подхода после отыскания расчётного значения коэффициента Лдля

определения значений параметров α и *A*, входящих в уравнение (1), необходимо осуществить подбор соответствующих экспериментальных лабораторных образцов так, чтобы вид их НДС совпадал (или был близок) с видом НДС конструкции, прочность которой оценивается. В этом случае для определения двух параметров α и *A* достаточно испытания до разрушения двух лабораторных образцов, отличающихся друг от друга геометрическими размерами и расчетными характеристика НДС в момент разрушения их материала. В соответствии с этим определение прочностных параметров α и *A*, осуществляется на основании следующего алгоритма:

1) подбор геометрических параметров двух различных конструктивных вариантов образцов специальной формы со значениями П, близких к П для области оцениваемой конструкции и симметрично отличающиеся;

 испытание до разрушения конструктивных вариантов образцов на типовой одноприводной испытательной машине для получения разрушающих нагрузок;

 3) расчетное определение величин σ₁^{пред} и σ_i^{пред} характеристики уровня НДС, входящих в уравнение (1.1), в зоне разрушения выбранных образцов по п. 1;

определение прочностных характеристик α и А из разрешающей системы уравнений

$$\alpha \sigma_i^{1 \text{ nped}} + (1 - \alpha) \sigma_1^{1 \text{ nped}} A^{1 - \Pi^{1 \text{ nped}}} = \sigma_e$$

$$\alpha \sigma_i^{2 n p e \partial} + (1 - \alpha) \sigma_1^{2 n p e \partial} A^{1 - \Pi^2 n p e \partial} = \sigma_e, \qquad (5)$$

где значения величин σ₁^{1*пред*}, σ_{*i*^{1*пред}}, <i>Π*^{1*пред*} соответствуют экспериментально установленному моменту разрушения первого из подобранных образцов, σ₁^{2*пред*}, σ_{*i*^{2*пред*}, *Γ*^{2*пред*} – второго из разрушенных образцов.}</sup></sub>

5) проверка выполнения условия прочности по уравнению (1) путем подстановки текущих значений σ₁ и σ_i, взятых из исследуемой области конструкции, вместо σ₁^{пред} и σ_i^{пред}, входящих в уравнение (1).

Обстоятельство, вызывающее затруднение при реализации подхода в уточнении уравнения предельного состояния материала конструкции является необходимость иметь значения прочностных характеристик с учетом их зависимости от соотношения главных напряжений. Автором работы с соавторами предложен призматический образец для оценки прочности материала при сложном напряженном состоянии [4], который позволяет получать информацию о прочности материала в зависимости от требуемого коэффициента Лутем его нагружения на стандартной испытательной машине

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Справочник по сопротивлению материалов. К.: Изд-во Дельта. – 2008. – 816 с.
- Лебедев А.А., Ковальчук Б.И [и др.] Механические свойства конструкционных материалов при сложном напряженном состоянии // Под ред. А.А. Лебедева. – Киев: Изд-во Дом «Ин Юре». – 2003. – 540 с.
- Когаев В.П., Махутов Н.А., Гусенков А.П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность. – М.: Машиностроение., – 1985. – 224 с.
- Зеньков Е.В., Цвик Л.Б., Запольский Д.В. Призматический образец для оценки прочности материала // Патент РФ № 2516599. Опубл. 27.03.2014, Бюллетень изобретений РФ. – 2014. – № 9.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ АНТИМОНИДА ЦИНКА И СПЛАВА АНТИМОНИДА ЦИНКА С МАГНИЕМ

Извин А.В., Каплан М.А., д.т.н. Иванов Ю.М., к.т.н. Насакина Е.О., к.т.н. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Серёгин А.В., член-корр. Колмаков А.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии

Современные технологии потребляют огромные объемы энергии, при этом значительная часть этой энергии уходит в окружающую среду, понижая КПД механизмов. Для решения данной проблемы можно использовать процесс термоэлектрического преобразования разности температур на разных концах полупроводника в разность потенциалов, из-за чего в этом полупроводнике появляется электрический ток.

К сожалению, несмотря на все преимущества данного рода материалов (экологичность и прямой переход тепловой энергии в электрическую), в сравнении с классическими генераторами они обладают низким КПД, который определяется добротностью ZT.

Для увеличения конкурентоспособности термоэлектрических элементов их добротность должна вырасти в несколько раз.

Значения ZT прямо пропорциональны электропроводности, квадрату коэффициента Зеебека и температуре, но обратно пропорциональны значениям теплопроводности.

Поэтому синтез термоэлектрических проводников является непростой задачей, т.к. материал должен одновременно обладать высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью, что практически невозможно, из-за обычно прямой зависимости данных величин.

Одним из самых известных термоэлектрических полупроводников является антимонид цинка(ZnSb) (обладает р-проводимостью). От всех остальных материалов такого типа он выгодно отличается своими механическими свойствами, термической и химической устойчивостью.

В рамках исследования, нами проводилось сравнение механических свойств антимонида цинка (50%Zn; 50%Sb) и антимонида цинка с добавлением магния(45%Zn; 50%Sb; 5%Mg).

Образцы получали путем сплавления элементов в кварцевой ампуле. Затем, образцы закаливались для предотвращения изменения состава образцов, связанного с инконгруэнтностью плавления материала, что следует из диаграммы состояния, после чего их доставали из ампулы и нарезали на несколько частей. Для испытаний на сжатие образцы в дополнение ко всему проходили шлифовку.

В результате были определены следующие параметры для обоих сплавов: предел прочности при сжатии, при изгибе и твердость по Викерсу. Все результаты занесены в таблице 1.

ſ		Напряжение		Напряжение		Твердость	ПО
		при	изгибе	при	сжатии	Виккерсу	
	Сплав	(MPa)		(MPa)		(HV)	
ſ	1. ZnSb	16,4		29,9		284	
	2. MgZnSb	16,2		28,2		288,8	

Результаты механических испытаний образцов

Таблица 1

Из результатов, представленных в таблице следует, что прочностные характеристики материалов имеют близкие значения. Средние значения твердости тоже различаются не существенно, 284HV у ZnSb и 288,8 у ZnSbMq соответственно.

Ниже представлены снимки структур исследуемых сплавов, полученные методом электронной микроскопии.



Рис.1 Структура ZnSb с концентрациями Рис.2 Структура MgZnSb с концентрациями элементов: 45%Zn, 50%Sb, 5%Mg.

Темные области на рисунках, возможно, являются местами скопления различных дефектов кристаллического строения. В целом, структуры различаются не сильно, поэтому и механические свойства слабо отличаются друг от друга.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, Ю.М. Иванову.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Дегтярева В.Ф, Бдикин И.К., Хасанов С.С., Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах Zn-Sb и Cd-Sb при высоком давлении//Физика твердого тела, 1997,том 39. № 9. С.1509-1512.
- Федоров М.И., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А., Термоэлектрическая эффективность интерметаллида ZnSb //Физика и техника полупроводников, 2014,том 48. № 4. С.448-453.
- Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А., Шелованова Г.Н., Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде// Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 6 (2013 6) 657-664.
- Synthesis, Structures and Properties of Thermoelectric Materials in the Zn-Sb-In System by Yang Wu// A Dissertation approved April 2011 by the Graduate Supervisory Committee:Ulrich Haussermann, Chair Dong Seo, William Petuskey, Nathan Newman.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ АКСИАЛЬНО-ПОРШНЕВЫХ НАСОСОВ МЕТОДОМ ОППОЗИТНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

RECOVERY EFFICIENCY OF AXIAL PISTON PUMPS BY THE METHOD OF OPPOSING DEFORMATION

Капустин В.В., Пилюшина Г.А.

Kapustin V.V., Pilyushina G.A.

Россия, г.Брянск, Брянский государственный технический университет Russian Federation, Bryansk, Bryansk State Technical University, vovakapustin1990@mail.ru

Рассмотрены методы восстановления подшипников скольжения в виде бронзовых втулок. Предполагаемый эффект может быть достигнут методами пластического оппозитного деформирования, который реализуется за счет воздействия роликами равного по величине и противоположного по направлению усилия деформирования в двух диаметрально расположенных участках детали.

The methods of restoration of sliding bearings in a bronze bushing. The estimated effect can be achieved by methods of plastic deformation boxer, which is implemented due to the impact of the rollers are equal in magnitude and opposite in direction to the efforts of the deformation at two diametrically opposed areas of the part.

В настоящее время в гидравлическом оборудовании используются аксиально-поршневые насосы различных конструкций, так как они компактны, при этом обладают большой мощностью и способность работать при высоком давлении. Широко применяемые аксиально-поршневые насосы отечественного производства, например, нерегулируемый аксиально-поршневой насос с наклонным блоком, имеет сравнительно не высокий ресурс ряда деталей качающего узла, а именно, втулки распределителя, втулки блока цилиндров, втулки блока под поршни. При этом основной причиной выхода их из строя является значительный износ. Узлы и детали аксиально-поршневых гидромашин отличаются высокой сложностью и точностью, в связи, с чем их ремонт осуществляется со значительными затратами. Поэтому проблема повышения износостойкости деталей качающего узла аксиально-поршневых насосов, как при изготовлении, так и при их восстановлении по достижении предельного износа является актуальной.

Работа втулок скольжения (подшипников), установленных в насосах и гидромоторах, осуществляется в режиме гидродинамической смазки, которая вытесняется и вытекает через торцы и диаметральные зазоры пар трения. Это обусловливает необходимость применения в качестве рабочей жидкости масел более высоких классов чистоты.

Согласно мировой статистике, 70-80% выходов из строя гидравлических систем и до 90% поломок подшипников скольжения вызваны загрязненностью рабочей жидкости. Загрязнения, попадающие в гидропривод, отличаются как по своему составу, так и по размерам. Попадая в зазоры пары трения «валвтулка» в виде частиц кварцевого песка, металлической стружки, окалины, абразивные частицы царапают функциональные поверхности пар трения, приводя их к значительному износу. Это обусловливает снижение производительности насосов и в конечном итоге приводит к отказу технологического оборудования [1].

Поэтому целью настоящей работы является повышение износостойкости подшипников скольжения, выполненных в виде втулок из цветных сплавов.

В аксиально-поршневых насосах и гидромоторах подшипниковые втулки изготавливают из оловянных бронз БрОФ 10-1. БрОЦС 10-2-3, БрО12 и безоловянных антифрикционных бронз БрСуН6- 2, БрСуФ6-1.

На производстве самым распространенным способом при восстановлении работоспособности насосов является замена изношенной втулки новой, изготовленной из аналогичной марки материала. Однако высокая стоимость цветных сплавов при изготовлении новой втулки делает этот способ крайне затратным. В то же время в ремонтном производстве имеется определенный опыт восстановления изношенных бронзовых деталей, такие как осадка, обкатка, заливка, наплавка и напекание.

Выбор рационального способа восстановления зависит и от конструктивно-технологических особенностей функциональных поверхностей: формы и размера восстанавливаемой детали; состава бронзы и вида термообработки, поверхностной твердости и шероховатости, плотности и пористости, от условий работы и вида трения, величины износа и, конечно, стоимости восстановления.

Наиболее простым методом восстановления бронзовых подшипников скольжения является метод пластической деформации. Пластическую деформацию втулок выполняют как в холодном, так и в горячем состоянии. В процессе холодной объемной деформации не требуется предварительный нагрев заготовки, что значительно улучшает качество поверхности получаемых изделий из-за отсутствия окалинообразования. Достоинствами холодной пластической деформации является высокий коэффициент использования металлов до 90% и высокая точность формообразования.

При обжатии бронзовых втулок наблюдается прямая пропорциональная зависимость между изменениями наружного и внутреннего диаметров. Диаметр обжимной матрицы определяется как разность между наружным диаметром втулки до обжатия и суммой величины изнашивания внутренней поверхности бронзовой втулки и припуском на механическую обработку для получения номинального размера внутреннего диаметра втулки. В последнее время интенсивное развитие получили методы редуцирования и дорнования, обладающие широкими технологическими возможностями и высокими технико-экономическими показателями. Редуцирование относится к числу процессов получения полых ступенчатых деталей типа втулка. Процесс редуцирования заготовок основан на способности пластичных материалов приобретать под действием наружного давления большие остаточные деформации без разрушения металла заготовок, но со значительным изменением их первоначальных размеров. Кроме формоизменения и вытяжки достигается упрочнение материала (наклеп), улучшается качество поверхности и точность размеров.

В условиях повышенных требований к качеству изделий важной задачей является создание такого способа обработки, который обеспечил бы высокую точность формы деталей, нормальную стойкость инструмента и приемлемую энергоемкость процесса обработки.

Техническим результатом является создание способа обработки деталей оппозитным пластическим деформированием с целью снижения энергоемкости процесса за счет создания роликами равного по величине и противоположного по направлению усилия деформирования в двух диаметрально расположенных участках детали [2].

Обработка по предлагаемому способу посредством воздействия роликом в двух диаметрально расположенных участках детали равным по величине встречным усилием деформирования позволяет существенно сократить затраты энергии по сравнению с обжатием при равной глубине деформированного слоя. Радиальные силы, составляющие значительную часть (около 70%) силового воздействия, взаимно компенсируются, и силовая установка станка нагружается только тангенциальными и осевыми силами.

В результате оппозитного деформирования в упрочненном слое металла накапливается избыточная внутренняя энергия. При воздействии на упрочненный слой роликом необходимая энергия для разрушения металла в этом случае уменьшается на величину запасенной внутренней энергии. В результате снижается нагрузка на обрабатывающий инструмент и вследствие этого повышается его стойкость.

Воздействие роликом в двух диаметрально расположенных участках детали равным по величине встречным усилием деформирования позволяет уменьшить радиальное биение подшипника скольжения непосредственно перед снятием припуска, что значительно увеличивает равномерность нагрузки и, соответственно, повышает стойкость.

Кроме того, при указанном воздействии деформирующие ролики выполняют функцию подвижной опоры, что уменьшает величину прогиба под действием сил деформирования и вследствие этого уменьшает погрешности формы детали. При воздействии на заготовку роликом происходит уменьшение ее диаметра вследствие смятия выступов микронеровностей и уплотнения дислокации.

Реализация оппозитного деформирования осуществляется следующим образом.

Деформирующие ролики нагружаются необходимым усилием, и осуществляется комбинированная обработка оппозитным пластическим деформированием, приводящая к снижению энергоемкости процесса, а также повышению стойкости и улучшению формы поверхности.

Обработка цилиндрических бронзовых втулок осуществляется на токарно-винторезном станке 1М63. Поверхностное пластическое деформирование осуществляется неполноконтактными цилиндрическими роликами (материал - сталь ШХ15, HRC 62-64, D = 22 мм, L=18 мм). Резание осуществляется проходным резцом с механическим креплением пластины BK8 с главным углом в плане 45°. Обработка ведется в диапазоне значений снимаемого припуска от 0,1 до 1,5 мм на сторону.

Результаты обработки по предложенному способу оценивали путем измерений геометрических параметров деталей и усилий на резце по методу естественной термопары.

Оппозитное пластическое деформирование благотворно сказывается на качестве поверхностного слоя после обработки: улучшается микрогеометрия, уплотняется структура и несколько увеличивается микротвердость, что повышает эксплуатационные характеристики деталей.

Для восстановления внутренней поверхности втулки скольжения и чистовой обработки отверстий

возможно применять дорнование. Процесс дорнования заключается в том, что инструмент - дорн протягивается через обрабатываемое отверстие, имеющее меньшие размеры по сравнению с калибрующим дорном. Дорнование применяется для уменьшения шероховатости, повышения точности, упрочнения поверхностного слоя и создания в нем остаточных напряжений сжатия [3].

На выбор величины степени деформации оловянной бронзы при ее оппозитном деформировании существенно влияет величина коэффициента трения. Поэтому при обработке втулок деформационными методами в качестве смазки применяются жирные кислоты или эмульсии для снижения коэффициента трения и предотвращения налипания деформируемого металла на инструмент.

Таким образом, методы пластической деформации при изготовлении и восстановлении бронзовых втулок являются наиболее предпочтительными. В то же время наиболее эффективно комбинирование этих методов. Для восстановления подшипников скольжения типа втулок, методом оппозитного деформирования необходимо применение комплексного подхода, то есть одновременной обкаткой роликами наружной поверхности втулки и раздачей внутренней поверхности, так как по отдельности ни один из них не является законченным и требует проведение дополнительной обработки. Это обусловливает проведение дальнейших исследований в этом направлении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Пилюшина, Г.А. Восстановление подшипников скольжения методом газопламенного напыления [Текст]/ Г.А. Пилюшина, Д.Н. Грибенников //Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – Воронеж.- Т. 4. № 5-4 (25-4), 2016. - С. 88-94.
- Патент №2399460 РФ, В23В1/00 (51) МПК Способ обработки деталей резанием с опережающим пластическим деформированием [Текст]/ Полянчиков Ю.Н., Норченко П. А., Крайнев Д. В., Ингеманссон А. Р., Качалова Л.А., Ангеловская Л.С.// Заяв. 2009111702/02, 30.03.2009. Опуб.20.09.2010.
- Шаталов, В.К. Дорнование: методические указания [Текст]/В. К. Шаталов, В. А. Гаврилин- М.: Издательство МГТУим. Н. Э. Баумана, 2011. - 24 с.

ЧИСЛЕННЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ РОСТА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРЕЩИН NUMERICAL AND ANALYTICAL METHODS FOR SIMULATION OF GROWTH AND INTERACTION OF CRACKS

Каспарова Е.А., Шушпанников П.С. Kasparova E.A., Shushpannikov P.S. Россия, ФГБУН Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (ИПМех РАН) korserpentis@mail.ru

Разработана конечноэлементная плоская модель и численный итерационный метод моделирования квазистатического роста трещин и систем трещин в линейно-упругих телах. Для ряда практически важных задач получены траектории распространения взаимодействующих трещин как численным, так и аналитическим методами. Полученные численным методом траектории трещин совпадают с известными из литературы экспериментальными данными и результатами аналитических расчетов.

A finite element plane model and numerical iterative method for modeling the quasi-static growth of a crack and an array of cracks in linear elastic bodies are developed. For some practically important problems the trajectories of interacting cracks were obtained using both numerical and analytical approaches. The obtained numerical results are in good agreement with experimental results known from the literature and with analytical results obtained in this paper.

Изучение процессов зарождения и эволюции структур разрушения в упругих материалах (средах)

представляет большой теоретический и практический интерес в различных областях научного знания, в связи с тем, что наличие подобного рода структур влияет не только на прочность материала, но и на его тепло- и электропроводность, жидкостную проницаемость и многие другие свойства.

При этом, аналитическое описание роста и взаимодействия трещин значительно усложнено тем, что на каждом этапе роста трещин происходит перераспределение полей напряжений и деформаций во всем материале, а также изменение коэффициентов интенсивности напряжений вблизи вершин взаимодействующих трещин. Поэтому, как правило, аналитические модели роста трещин весьма громоздкие и имеют очень ограниченную область применения.

В настоящей работе выполнено моделирование процессов распространения трещин и систем трещин различной исходной конфигурации в изотропной пластине, находящейся в условиях растяжения.

Моделирование роста трещин осуществлялось методом конечных элементов, предполагающим перестройку сетки на каждой итерации использующейся численной процедуры. Для нахождения коэффициентов интенсивности напряжений (КИН), характеризующих особенности напряжённодеформированного состояния вблизи вершин трещин, использовался метод, основанный на вычислении инвариантных интегралов (аналогичных J-интегралу), описывающих взаимодействие реального упругого поля в пластине с трещинами и некоторых вспомогательных упругих полей [1]. По найденным КИН направления роста трещин на каждой итерации определялись с использованием критерия максимальных окружных напряжений [2], определяющего условие и направление распространения трещины нормального отрыва.

Предложенный способ численного моделирования роста трещин может быть использован для решения широкого класса задач плоской механики разрушения с произвольной геометрией трещин. В частности, рассмотрена задача о распространении трещины в окрестности двух близко расположенных круговых пор, а также получены траектории двух взаимодействующих изначально параллельных трещин одинаковой длины в пластине при растяжении.

Рассмотрено аналитическое решение задачи о росте двух параллельных трещин конечной длины в пластине при растяжении, предложенное в [3]. На основе теории потенциалов Колосова-Мусхелишвили в настоящей работе получены формулы для коэффициентов разложения Вильямса [4] полей напряжений вблизи вершины одной из двух взаимодействующих параллельных трещин, которые необходимы для получения уравнения траектории трещин в аналитическом виде.

В рамках границ применения аналитической модели наблюдается хорошее совпадение траекторий взаимодействующих трещин, полученных численным и аналитическим путем.

Разработанный численный подход предполагается использовать в дальнейшем для расчета траекторий трещин в телах со сложной геометрией и трехмерных упругих телах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-01-00869).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- M. Shtern, E.B. Becker, D.S. Dunham. A contour integral computation of mixed-mode stress intensity factors // Int. J. Fract. – 1976. – Vol. 12, №.3. – P. 359-368.
- F. Erdogan, G.C. Sih. On the crack extension in plates under plane loading and transverse shear // J. Basic Eng. T-ASME. – 1963. – Vol. 85, №4. – P. 519-527.
- R. Ghelichi, K. Kamrin. Modeling growth paths of interacting crack pairs in elastic media // Soft Matter 2015.
 Vol. 11. P. 7995-8012.
- M.L. Williams. On the stress distribution at the base of a stationary crack // J. Appl. Mech. (ASME) 1957. Vol. 24. – P. 109-114.

ЛАЗЕРНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ПЕНОБЕТОНА LASER INTERFEROMETRY FOAM CONCRETE

Кондращенко В.И.*, Кесарийский А.Г.**, Казаков А.А.*

Kondrashchenko V.I.*, Kesarijskij A.G.**, Kazakov A.A.*

*Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский Университет Транспорта (МИИТ)» **Украина, ООО «Лаборатория комплексных технологий, г. Павлоград kondrashchenko@mail.ru

Методами лазерной интерферометрии изучено поведение пенобетона при действии сжимающей нагрузки.

By the methods of laser interferometry is studied the behavior of foam concrete under the action of compressive loads.

Для построения достоверных моделей материалов необходимо понимание состояний и процессов, происходящих в строительном композите при различного рода воздействиях. Традиционный подход к испытанию материалов, основанный на получении усредненных механических характеристик композиционной структуры, уже не обеспечивает достаточной точности описания явлений, происходящих между элементами сложноструктурированной системы.

Опыт экспериментальных исследований таких систем, в том числе и композиционных структур, показывает, что для эффективного решения задач такого рода, целесообразно применять экспериментальные методы, оперирующие не отдельными, точечными измерениями, а массивами, полями параметров, описывающими свойства и/или процессы, происходящие в объекте исследования. При этом методы экспериментального исследования должны иметь высокую чувствительность, обладать хорошим пространственным и временным разрешением, а также обеспечивать бесконтактный съем информации. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют методы лазерной интерферометрии.

Как показали проведенные испытания с применением методов лазерной интерферометрии, образцы из пенобетона демонстрируют существенные отличия в механике деформирования по сравнению с бетонами, имеющими заполнитель. На рис. 1 приведена диаграмма деформирования образца пенобетона плотностью 500 кг/м³ с ниспадающей ветвью. Индексы 1-7 на кривой деформирования определяют состояние образца в моменты регистрации голографических интерферограмм.



Рис. 1. Диаграмма "σ - є" пенобетона плотностью 500 кг/м³ при сжатии

До уровня напряжений в образце, составляющих 45-50 % от разрушающих напряжений σ_p , наблюдается линейное деформирование образца, соответствующее упругой области кривой деформирования. Но уже при достижении уровня напряжений $\sigma = 0,62\sigma_p$ поле перемещений теряет свою равномерность и начинают проявляться первые признаки деструкции образца (рис. 2a(1)). Локальные искажения интерференционных полос в зоне «а» характеризуют участок потенциального выклинивания части материала. В зоне «б» обнаруживаются разрывы интерференционных полос, свидетельствующие о зарождении в ней трещины.





В ходе эксперимента намеренно выполнялось незначительное снижение сжимающей нагрузки (4-5 %) во время движения по восходящей ветви кривой деформирования. Голографическая интерферограмма, полученная после восстановления уровня напряжений, позволяет констатировать, что уровень упругих деформаций на этой стадии деформирования начинает существенно уменьшаться, о чем свидетельствует падение частоты полос по сравнению с предыдущей интерферограммой, полученной при том же перепаде и уровне нагрузки.

Интерферограмма на рис.2a(2) позволяет обнаружить необратимую зону зарождения трещины, хорошо различимую в зоне «а». При этом наблюдается полное отсутствие аномалий в верхней части образца, что свидетельствует об упругом характере деформирования на участке ранее обнаруженных локальных дефектов и отсутствие деструкции образца в этой зоне.

Дальнейшее увеличение нагрузки на образец приводит к активному развитию ранее обнаруженных аномалий деформирования – по разрывам в интерференционных полосах (зоны «а» и «б» на рис. 2a(3)) при $\sigma = 0,85\sigma_p$ отчетливо проявляются трещины, которые визуально на образце не видны.

Особенностью деформирования пенобетона на восходящей ветви является то, что даже в процессе образования трещин развитие деформаций сравнительно быстро затухает, а общее напряженнодеформированное состояние образца стабилизируется, о чем свидетельствует хороший контраст интерферограмм, представленных на рис. 2.

На ниспадающей ветви кривой деформирования характер интерферограмм существенно изменяется. Так, например, на интерферограмме, полученной при снижении уровня напряжений до 0,690р (рис. 3(4)) зона «а» выглядит темной вследствие того, что даже за короткое время экспонирования 4-5с темп развития нормальных к поверхности образца деформаций здесь составлял не менее 0,05 мкм/с.



Рис. 3 – Интерферограммы пенобетона на ниспадающей ветви «о - є»

Зона «б» на рис. 3(4) испытывает сильное влияние деформирующейся части, о чем свидетельствует пониженный контраст интерференционных полос. При этом, основываясь на существовании зоны локальной стабильности «г», можно предполагать, что эта часть образца сохраняет стабильность как единое целое, но подвергается повороту за счет усилий со стороны разрушающейся центральной части. В зоне «в» формируется локальный максимум перемещения без образования трещины, что свидетельствует о наличии внутреннего силового давления, возникающего при взаимодействии двух крупных блоков.

Падение напряжений в образце до уровня 0,51 σ_p происходит на фоне активной подвижности зоны «а» (рис. 3(5)). При этом видно, что темп деформации снижается, поскольку прослеживается расширение стабильности состояния зоны «б». Зона «в» стабилизируется как единый блок, но еще испытывает активное силовое воздействие зоны «а», но со стороны внутренней структуры, поскольку границы блоков отчетливо просматриваются и практически не имеют существенной силовой взаимосвязи.

Структура наблюдаемых трещин 0,50σ_p (рис. 3(6)) позволяет подтвердить предположения о механизме разрушения, основанные на анализе предшествующих интерферограмм. Блок «а» выполняет роль силового клина, а блок «б» сохранил целостность структуры за счет отделения от блока «а» по магистральной трещине. Энергия разрушения, в основном, расходовалась на деструкцию приграничных зон по берегам магистральных трещин. Блок «в» подвергался активному воздействию со стороны блока «а», но сохранил целостность структуры даже в своей нижней части. Блок «г» сформировался трещинами, наблюдаемыми еще на ранних стадиях деформирования образца.

Рост усилия на образец приводит, в основном, к взаимному смещению блоков (рис. 3(7)), сколам приграничных областей и снижению общего уровня несущей способности образца, сопровождающегося его распадом на отдельные блоки.

Таким образом, применение лазерной интерферометрии позволило установить блочный характер разрушения пенобетона под действием сжимающей нагрузки.

ИНСТРУМЕНТАРИЙ НАНОТЕХНОЛОГИЙ. МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА, ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА THE INSTRUMENTS OF NANOTECHNOLOGIES. METHOD OF DYNAMIC LIGHT SCATTERING, THEORY AND PRACTICE

Курьяков В.Н.

Kuryakov V.N.

Россия, Институт проблем нефти и газа РАН, Vladimir.kuryakov@ipnq.ru

Оптические методы используются для исследований свойств объектов уже очень давно, они являются одними из древнейших экспериментальных методов. Изобретение лазеров существенно расширило возможности оптических методов исследований, особенно это сказалось на методах, основанных на рассеянии света. Рассеяние света происходит на оптических неоднородностях среды. Физическими причинами возникновения таких неоднородностей могут быть флуктуации плотности, концентрации или ориентации молекул. Оптическими неоднородностями также являются такие объекты, как, например, наночастицы, мицеллы или капли эмульсии, показатель преломления которых отличен от показателя преломления жидкости, в которой они находятся. Среда, в которой находятся частицы, называется дисперсионной средой, а частицы – дисперсной фазой. Метод динамического рассеяния света основан на явление рассеяния света, и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц в диапазоне от 0,5 нм до нескольких микрометров. Метод динамического рассеяния света (Dynamic light scattering, DLS) имеет еще одно название — фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС). Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. Метод отличается высоким быстродействием и точностью.

Метод DLS — это метод измерения характерных времен движения частиц в жидкости, эти характерные времена определяются диффузией частиц в среде, а диффузия связана с вязкостью среды, в которой находятся частицы, и размером самих частиц (формула Эйнштейна-Стокса). Характерные времена движения частиц определяются из анализа флуктуации интенсивности рассеянного света, т.е. из анализа временной корреляционной функции рассеянного света [1, 2]. Метод DLS широко используется при исследованиях молекулярных растворов. Его применяют в физике, химии, биологии и других областях науки. Надо отметить, что метод DLS может различить два сорта частиц в образце, если их размеры отличаются в 2,5-3 раза и более.

Области применения метода динамического рассеяния света

Наночастицы. Самым распространенным способом использования метода динамического рассеяния света можно назвать измерение размеров наночастиц в жидкости. При этом надо отметить, что в ряде случаев такая задача не может быть решена, описанными выше методами, например, методами электронной микроскопии, т.к. некоторые образцы существенно изменяют свои свойства в процессе пробоподготовке для СЭМ и ПЭМ (при высушивании).

Нанотехнологии в биомедицине — одно из актуальных направлений исследований. Особый интерес представляют для исследователей многофункциональные гибридные наночастицы. Один из таких объектов — это магнитные наночастицы. Авторы работы [3], в том числе, использовали метод динамического рассеяния света для того, чтобы подробного охарактеризовать физико-химические свойства синтезированных ими гибридных магнитоплазмонных наночастиц оксида-золота. Метод динамического рассеяния света может быть применен не только для измерения гидродинамического радиуса частиц, но и для оценки аспектного отношения частиц. Авторы работы [4] использовали для этого метод динамического рассеяния света с возможностью анализа деполяризованной компоненты рассеянного света. Авторы работы [5] исследовали диффузию наночастиц золота и измеряли их размер методом динамического рассеяния света в воде и толуоле. Полученные результаты методом DLS хорошо согласуются с результатами электронной микроскопии для данных наночастиц.

Биологические системы. К субмикронным биологическим объектам можно отнести везикулы, белки, некоторые клетки. Актуальна также задача по исследованию взаимодействия этих объектов с различными наночастицами. Так как в основном перечисленные выше биологические объекты встречаются в различных жидкостях, то исследования таких объектов и изучение влияния на них различных факторов, может быть выполнено методом динамического рассеяния света. Авторы работы [6], например, изучали влияние наночастиц Fe2O3 на скорость реакции фибриноген-тромбин и показали, что наночастицы Fe2O3 могут изменять скорость ферментативной реакции. Также авторы работы показали, что способ добавления наночастиц в систему может определять, будут ли наночастицы работать, как ингибиторы или как активаторы реакции. Авторы работы [7] применили метод динамического рассеяния света для исследований наночастиц, используемых для нанесения на поверхности имплантов, в частности, авторы показали устойчивость разработанного покрытия к вымыванию нанокристаллов во времени. Группа Курганова Б.И. применяет метод динамического рассеяния света для исследований температурной денатурации белков и влияние на это процесс различных факторов [8-10]. Авторы работы [11] используя метод динамического и статического рассеяния света, определяли температуры фазовых переходов в двойном липидном слое везикул, синтезированных из синтетического липида DODAB.

Эмульсии. Обычные эмульсии по своей природе нестабильны и не склонны к спонтанному образованию. Для их образования необходим ввод энергии — путем встряхивания, перемешивания, гомогенизации или воздействия мощного ультразвука. Особый интерес исследователей вызывают классические системы типа вода-масло (эмульсии), но с характерными размерами дисперсной фазы нанометрового диапазона, так называемые микро- и нано эмульсии. Микроэмульсии — многокомпонентные жидкие коллоидные системы, характеризующиеся термодинамической устойчивостью. Образуются самопроизвольно в присутствии мицеллообразующих ПАВ. Размер частиц дисперсной фазы (микрокапель) составляет 10-100 нм. Наноэмульсия — это жидкость, содержащая капли другой жидкости с характерными размерами 0,1—100 нм. Особенность наноэмульсий — кинетическая стабильность, но термодинамическая нестабильность. Для получения наноэмульсий необходимо поступление энергии в систему. Необходимо подчеркнуть, что такие системы очень сложны для исследований методами СЭМ и ПЭМ и требуют сложной пробоподготовки и специальной комплектации электронного микроскопа, позволяющей работать с замороженными образцами. При этом для измерений методом динамического рассеяния света такие системы не представляют сложности в проведении измерений. Применение метода динамического рассеяния света к эмульсиям можно посмотреть в статьях [12-17].

Агрегация. Время проведения одного измерения методом динамического рассеяния света может быть несколько секунд при достаточном рассеянии от частиц в образце. Такое короткое время измерения позволяет использовать данный метод для изучения процесса агрегации в различных системах. Классическими, можно назвать работы D.A. Weitz по применению метода DLS для исследования процесса агрегации, например, работу [18], в которой авторы с помощью метода динамического рассеяния света исследовали диффузионно-лимитированную и реакционно-лимитированную агрегацию наночастиц различной природы. Авторы работы [19], используя метод DLS, изучали зародышеобразования и рост наночастиц оксида титана (TOA) в н-пропаноле и изопропаноле. Для кластеров-зародышей они получили значение 1,6 нм, а размер самих частиц и скорость роста агрегатов зависели от дисперсионной среды, 3,8 нм в н-пропаноле.

Выпадение из нефти асфальто-смолито-парафиновых отложений (АСПО) является одной из актуальных задач нефтегазовой отрасли. Авторы работы [20-23] развили методику применения метода динамического рассеяния света для нефтяных систем, в том числе, для исследования процесса агрегации асфальтенов, одной и самых высокомолекулярных компонент нефти. Авторы в своих работах показали, что агрегация асфальтенов в модельных системах толуол-асфальтены-гептан протекает по диффузионно-лимитированному механизму, размер асфальтеновых агрегатов увеличивается от наноагрегатов-зародышей до микронных размеров за десятки минут, в зависимости о концентрации добавленного осадителя (гептана).

Критические флуктуации. Необходимо упомянуть, что метод динамического рассеяния света позволяет также исследовать область критической точки расслоения жидкость-жидкость [17] и критической точки жидкость-пар, при приближении к точке такого фазового перехода в системе аномально возрастают флуктуации плотности, что приводит к сильному помутнению образца (критическая опалесценция) в критической точке [24-26]. Авторы работ [27, 28] исследовали методом динамического и статического рассеяния света околокритическую область трехкомпонентной углеводородной смеси. Радиус критических флуктуаций в исследуемой системе увеличивался при приближении к критической точке от единиц до десятков нанометров.

Заключение

Метод динамического рассеяния света, несомненно, относится к инструментам нанотехнологий. Как и любой другой экспериментальный метод, он имеет свои сильные и слабые стороны. Нужно отметить, что сильными сторонами данного метода являются диапазон измеряемых размеров (от 0,5 нм), простота приготовления образца, возможность реализации измерений в широком диапазоне температур и давлений, отсутствие дорогостоящих расходных материалов и технического обслуживания.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Под редакцией Г. Камминса и Э. Пайка. М: Издательство Мир. 1978.
- 2. Berne B. J., Pecora R. Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. New York: Wiley, 1976.
- Luchini A., Vitiello G., Rossi F., De Ballesteros O.R., Radulescu A., D'Errico G., Montesarchio D., Fernándezd C., Paduano L. Developing functionalized Fe3O4–Au nanoparticles: a physico-chemical insight // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. Pp. 6087-6097.
- 4. Dolgushin S.A., Yudin I.K., Deshabo V.K. et al. Depolarization of Light Scattered in Water Dispersions of Nanoparticles of Different Shapes // Biomed. Eng. 2016. Vol. 49. P. 394
- 5. Wong K., Chen C., Wei K. et al. Diffusion of gold nanoparticles in toluene and water as seen by dynamic light scattering // J. Nanopart. Res. 2015. Vol. 17. P. 153.
- 6. Kirichenko M. N., Krivokhiza S.V., Chaikov L.L., Bulychev N.A. The influence of the sequence of nanoparticles injection to solution on the rate of fibrinogen-thrombin reaction // Journal of Physics: Conference Series. Vol. 784, 2017. Pp. 119-123.
- 7. Маклыгина Ю.С., Шарова А.С., Kundu B., Balla V.K., Steiner R., Лощенов В.Б. Спектрально-люминесцентные свойства наночастиц бактериохлорина и фталоцианина алюминия в качестве поверхностного покрытия имплантов на основе гидроксиапатита // Biomedical Photonics. 2016 V.5(2). Pp. 4-12.
- Borzova V.A. Markossian K. A., Chebotareva N.A., Kleymenov S.Yu., Poliansky N.B., Muranov K.O., Stein-Margolina V.A., Shubin V.V., Markov D.I., Kurganov B.I. Kinetics of Thermal Denaturation and Aggregation of Bovine Serum Albumin // PLoS ONE. 2015. Vol. 11 Pp. 1-29.
- 9. Borzova V.A., Markossian K.A., Kara D.A., Kurganov B.I. Kinetic regime of dithiothreitol-induced aggregation of bovine serum albumin // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. Vol. 80. Pp. 130–138.
- Bumagina Z.M., Gurvits B.Ya., Artemova N.V., Muranov K.O., Yudin I.K., Kurganov B.I. Mechanism of suppression of dithiothreitol-induced aggregation of bovine α-lactalbumin by α-crystallin // Biophysical Chemistry. 2010. Vol. 146. Pp. 108-117.
- 11. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solutions // ЖЭТФ. 2012, том 142(6). 1258 с.
- 12. Koneva A. S., Safonova E. A., Kondrakhina P. S., Vovk M. A., Lezov A. A., Chernyshev Yu. S., Smirnova N. A. Effect of Water Content on Structural and Phase Behavior of Water-in-Oil (n-Decane) Microemulsion System Stabilized by Mixed Nonionic Surfactants SPAN80/TWEEN80 // Colloids and Surfaces A. 2017.

- Zadymova N. M., Arshakyan G. A., Kulichikhin V. G. Invert and double emulsions as a base for microheterogeneous matrices for transdermal delivery of lipophilic drugs // Russian Chemical Bulletin. 2014. Vol. 62. Pp. 802-815.
- 14. Mirgorodskaya A.B., Yackevich E.I., Zakharova L.Ya., Konovalov A.I. Oil-in-water microemulsions based on cationic surfactants with a hydroxyalkyl fragment in the head group // Chemical Physics Letters. 2013. Vol. 567. Pp. 18-22.
- 15. Ivanchikhina A.V., Tovstun S.A., Razumov V.F. Influence of surfactant polydispersity on the structure of polyoxyethylene (5) nonylphenyl ether/cyclohexane/water reverse microemulsions // Journal of Colloid and Interface Science. 2013. Vol. 395. Pp. 127-134.
- 16. Hanson J.A., Chang C.B., Graves S.M., Li Z., Mason T.G., Deming T.J. Nanoscale double emulsions stabilized by single-component block copolypeptides // Nature. 2008. Vol. 455. Pp. 85-88.
- 17. Robertson A.E., Phan D.H., Macaluso J.E., Kuryakov V.N., Jouravleva E.V., Bertrand C.E., Yudin I.Yu., Anisimov M.A. Mesoscale solubilization and critical phenomena in binary and quasi-binary solutions of hydrotropes // Fluid Phase Equilibria. 2016. Vol. 407. Pp. 243–254.
- 18. Lin MY, Lindsay HM, Weitz DA, Ball RC, Klein R, Meakin P (1989) Universality in colloid aggregation. Nature 339:360–362.
- 19. Cheng K., Chhor K., Kanaev A. Solvent effect on nucleation-growth of titanium-oxo-alkoxy nanoparticles // Chemical Physics Letters. 2017. Vol. 672. Pp. 119-123.
- Anisimov M.A., Yudin I.K., Nikitin V., Nikolaenko G., Chernoutsan A., Toulhoat H., Frot D., Briolant Y. Asphaltene Aggregation in Hydrocarbon Solutions Studied by Photon Correlation Spectroscopy // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. Pp. 9576–9580.
- 21. Городецкий Е.Е., Дешабо В.А., Косов В.И., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Юдин Д.И., Григорьев Б.А., Петрова Л.М. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в нефтях Урус-Тамакского месторождения // «ВЕСТИ газовой науки» сб. науч. статей ВНИИГАЗ, 2010 г., №1(4), с. 240-252.
- 22. Anisimov M. A., Ganeeva Yu. M., Gorodetskii E. E., Deshabo V. A., Kosov V. I., Kuryakov V. N, Yudin D. I., and Yudin I. K. Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes // Energy Fuels, 2014, 28 (10), pp. 6200–6209.
- 23. Курьяков В.Н. Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах // «Георесурсы, геоэнергетика, геополитика» электронный научный журнал ИПНГ РАН, 2013, 2(8). Режим доступа: http://oilgasjournal.ru/vol_8/kuryakov.html (дата обращения 09.09.2015).
- 24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Том V Часть 1. Издание 4-е. М.: Наука, 1995.
- 25. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов второе изд., перераб. М.: Наука, 1982.
- 26. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
- 27. Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Kuryakov V.N., Yudin I.K. Light-scattering anomaly in the vicinity of liquid-vapor critical point of multicomponent mixtures // Chemical Physics, v.379, pp. 123-127, 2011.
- 28. Беляков М. Ю., Воронов В. П., Городецкий Е. Е., Григорьев Б. А., Дешабо В. А., Косов В. И., Куликов В. Д., Курьяков В. Н., Юдин И. К., Юдин Д. И. Термодинамика многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар // ТВТ, 2012, том 50, выпуск 4, с. 514–523.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СПЛАВОВ НАТРИЯ НА ОСНОВЕ ОЛОВА CONCENTRATION DEPENDENCE OF SURFACE TENSION OF SODIUM ALLOYS BASED ON TIN

Кясова О.Х., Узденова А.Н., Хибиев А.Х., Алчагиров Б.Б. Kyasova O.Kh, Uzdenova A.N., Khibiev A.Kh, Alchagirov B.B. Россия, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», oksikyas160993@gmail.com

Методом большой капли с использованием высокочистых компонентов изучена концентрационная зависимость поверхностного натяжения (ПН) 19 сплавов системы Sn-Na в интервале составов с содержанием от 0,06 до 5,00 ат.% Na и построена соответствующая изотерма ПН для T = 573 К. Установлено, что малые добавки натрия к олову значительно понижают ПН изученных расплавов. Расчеты адсорбции натрия в сплавах показали, что на адсорбционной кривой имеется максимум, соответствующий сплавам с содержанием около 1,5 ат.% Na в олове.

The concentration dependence of the surface tension (ST) of 19 alloys of the Sn-Na system in the range of compositions with a content of 0,06 to 5,00 at.% Na was studied by the large droplet method using high-purity components and a corresponding ST isotherm for T = 573 K was constructed. It has been established that small additions of sodium to tin significantly reduce the ST of the studied melts. Calculations of sodium adsorption in alloys have shown that there is a maximum on the adsorption curve corresponding to alloys with a content of about 1,5 at.% Na in tin.

Большой интерес к изучению сплавов с участием щелочных металлов вызван возможностью их использования во многих областях новой техники и технологии. В частности, расплавы олово-натрий считаются перспективными теплоносителями для ядерных реакторов, для разработки и создания новых энергоемких химических источников тока и т.п. [1]. Однако теплофизические свойства сплавов системы Na-Sn мало изучены [2,3], в связи с чем имеется необходимость в получении прецизионных данных о теплофизических свойствах данной системы. Настоящая работа посвящена изучению концентрационной зависимости поверхностного натяжения (ПН) σ(х) сплавов натрия на основе олова.

В литературе имеются только несколько работ, посвященных исследованию ПН сплавов системы Na-Sn [4,5]. В работе [4] изучено влияние натрия (от 0,03 до 4,6 ат.% Na) на ПН олова. Но она имеет ряд недостатков: а) при измерениях ПН авторы [4] использовали для приготовления сплавов олово технической чистоты; б) изза отсутствия в литературе сведений о плотности сплавов Sn-Na, необходимые для расчетов ПH, авторы [4] сделали грубое допущение: поскольку концентрации Na в изучаемых ими сплавах с Sn малы, то и плотности сплавов не должны существенно отличаться от плотности чистого олова. В этом приближении и были рассчитаны ПН всех изученных ими 10 сплавов натрия с оловом.

В рамках простой статистической модели, основанной на образовании комплексов и базирующейся на концепции наличия слоистой структуры вблизи границы фаз, в [5] рассчитана изотерма ПН σ(x) сплавов Sn–Na в полном интервале составов, на которой обнаруживаются и минимум, и максимум, рис. 1. Полученные в [5] данные σ(x) для концентрационных областей взаимных разбавленных растворов системы Sn-Na достаточно строго подчиняются критериям поверхностной активности компонентов в бинарных металлических расплавах [6] и, в этом отношении, их следует признать верными. Но проверить достоверность наличия максимума и минимума на изотерме σ(x), к сожалению, из-за отсутствия опытных данных о σ(x) системы Sn–Na в полной концентрационной области составов, не представляется возможным. В настоящей работе ставится задача уточнения изотермы σ(x) сплавов Na на основе Sn с использованием компонентов повышенной чистоты и современной техники и технологии эксперимента.



Рис. 1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения (873 K) сплавов системы Sn-Na [5].

Поверхностное натяжение нами определено методом лежащей капли с погрешностью около 2 % на образцах сплавов из высокочистых компонентов (Sn-000 и 99,993% Na) в вакууме 10-4 Па. Использованная нами цельно-паяная измерительная ячейка позволяет без вскрытия и разгерметизации ее по ходу экспериментов готовить сплавы и измерять ПН в одинаковых условиях статического вакуума, а главное – обеспечивает термодинамическое равновесие поверхностей сплавов с собственным насыщенным паром. Особенности экспериментальной установки и методики измерений описаны в наших работах [7,8].

Результаты изучения ПН сплавов натрия на основе олова

Нами определены ПН чистого Sn и изотерма ПН σ(*x*) сплавов в интервале составов от 0 до 5 ат.% Na в олове, puc. 2. ПН олова, по нашим данным, составило 544 мH/м, что на 12 мH/м превышает данные [4] - результат использования в наших опытах олова повышенной чистоты Sn-000. Как видно на puc. 2, наши данные σ(x) располагаются ниже изотермы ПН, полученной в [4]: максимальное отклонение изотерм ПН достигает 20 мH/м, что выходит за пределы погрешности экспериментов в 2 раза. Таким образом, наша изотерма σ(x) свидетельствует о более высокой поверхностной активности, проявляемой натрием при его малом содержании в олове. Об этом свидетельствуют результаты наших расчетов (рис. 3) адсорбции в «N» - варианте по Гугенгейму-Адаму для 573 К. На нем также видно, что на адсорбционной кривой обнаруживается максимум, соответствующий по составу сплавам с содержанием около 1,5 ат.% Na в олове.



Выводы:

1. Измерено поверхностное натяжение олова повышенной чистоты и его 19 сплавов с содержанием от

0,03 до 5 ат.% натрия в олове.

2. Показано, что предельная поверхностная активность натрия в сплавах с оловом составляет около 46 Н/м.

3. Рассчитана адсорбция натрия в сплавах с оловом и показано наличие на адсорбционной кривой максимума, соответствующего по составу сплавам с содержанием около 1,5 ат.% натрия в олове.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочник.-М.: Металлургия, 1986. 248 с.
- Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- 3. Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов // ТВТ. 2013. Т. 51. №. 2. С. 210–223
- 4. Покровский Н.Л., Галанина Н.Д. Свойства металлических растворов: Поверхностное натяжение олова и оловянно-натриевых сплавов // Журнал физической химии. Т.23, вып. 3. 1949 г., С.324-331.
- 5. Anusionwu B.C. Surface Properties of Some Sodium–Based Binary Liquid Alloys // J. Alloys Comp. 2003.V. 359. Nº 1–2. P. 172.
- 6. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С. и др. Физика межфазных явлений в конденсированных средах. Нальчик: Кабардино-Балкарский госуниверситет. 2014. 246 с.
- 7. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Архестов Р.Х. Поверхностное натяжение расплавов свинец-литий // Журнал физической химии. 2016. Том 90, № 11, с. 1710–1718.
- Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. Автоматизированная экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов // Приборы. 2017. № 2 (200). – С. 18 – 28.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И СЧЕТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

DEVELOPMENT OF THE DYNAMIC LIGHT SCATTERING METHOD FOR THE ANALYSIS OF THE PARAMETERS OF NANOOBJECTS OF VARIOUS NATURE AND FORMS

Левин А.Д., Нагаев А.И., Садагов А.Ю., Шмыткова Е.А., Стольников Г.А., Кац Н.Д.

Levin A.D., Nagaev A.I., Sadagov A.Yu., Shmytkova E.A., Stolnikov G.A., Katz N.D.,

Россия, Москва, ФГУП «ВНИИОФИ», e-mail: levin-ad@vniiofi.ru, anton.sadagov@gmail.com

Аннотация

Развитие метода динамического рассеяния света позволило усовершенствовать измерение размерных параметров несферических наночастиц и определять счетную концентрацию наночастиц в суспензии.

Annotation

Development of the dynamic light scattering method allows to improve non-spherical nanoparticles sizing and measure number concentration of nanoparticles in suspension.

Наночастицы различных размеров и форм, в том числе несферические, все более широко применяются в различных видах нанотехнологий – наноэлектронике и наноэнергетике, биомедицинских технологиях, при создании нанокомпозитных материалов. Во многих приложениях наночастицы используются именно в жидкости (например, в биомедицинских нанотехнологиях), в других случаях суспензия, в которой взвешены частицы, используется на промежуточных стадиях технологического процесса (например, при производстве нанокомпозитов). Поэтому информация о размерах и форме нанообъектов, взвешенных в жидкостях, представляет значительный интерес для контроля нанопродукции, как в производственных условиях, так и при контроле готовых изделий. Эта информация важна также при изучении токсичных свойств наноматериалов, поскольку способность наночастиц преодолевать биологические барьеры (например, кожу) существенным образом зависит не только от размеров частиц, но и от их формы.

Другим важнейшим параметром, который необходимо контролировать для наиболее эффективного синтеза и применения наночастиц, является счетная концентрация наночастиц в суспензии.

В рутинных измерениях, например, при контроле производственных процессов или готовой нанопродукции, а также при исследованиях токсичных свойств наноматериалов, а также в тех случаях, когда диагностику частиц необходимо осуществлять непосредственно в жидкости, нужны экспрессные и неинвазивные измерительные технологии. Особого внимания в этой связи заслуживают оптико-спектральные методы характеризации наночастиц. Среди оптических методов хорошо известен метод динамического рассеяния света (ДРС), основанный на измерении флуктуаций интенсивности когерентного излучения, рассеянного наночастицами, участвующими в броуновском движении. По скорости затухания этих флуктуаций, определяемой обычно с помощью автокорреляционных функций (АКФ), вычисляются коэффициенты диффузии наночастиц, однозначно связанные с их гидродинамическим диаметром. Он равен диаметру сферической частицы, имеющей такой же коэффициент трансляционной диффузии, что и анализируемая. Поэтому метод точнее всего позволяет измерять частицы, форма которых близка к сферической, а для несферических позволяет дать лишь очень приближенную оценку их размера.

Для более точной оценки геометрических параметров несферических наночастиц может быть использован метод деполяризованного динамического рассеяния света (ДДРС), основанный на учете как трансляционной, так и ротационной диффузии. Этот метод использует эффект частичной деполяризации лазерного излучения при его рассеянии на анизотропных частицах. Метод ДДРС предусматривает измерения АКФ интенсивности рассеянного излучения при двух поляризациях, одна из которых (VV) совпадает с поляризацией возбуждающего излучения (ко-поляризационная), а другая (VH) (кросс—поляризационная) перпендикулярна ей.

Авторами доклада предложены и реализованы два усовершенствования метода ДРС, расширяющие его возможности по характеризации наночастиц в жидких средах.

Мульти-поляризационное ДРС для измерения геометрических параметров несферических частиц [1-2]

Недостатком упомянутого выше метода ДДРС является, в частности, необходимость измерения очень слабой кросс-поляризационной (VH) компоненты рассеянного излучения. Это требует либо использования мощных лазеров, либо большой длительности измерения. Использование мощных лазеров нежелательно, поскольку, кроме увеличения габаритов и стоимости установки, оно может приводить к фотохимической деградации некоторых образцов. Необходимость измерения слабой компоненты VH ограничивает также возможность работы с малыми концентрациями исследуемых частиц.

Усовершенствованный метод предполагает измерение АКФ при нескольких углах между направлениями поляризации падающего и рассеянного излучения. Были разработаны физическая модель и алгоритм решения обратной задачи, позволяющие по полученному набору АКФ вычислять коэффициенты трансляционной и ротационной диффузии наночастиц, а по ним – длину и диаметр несферических наночастиц. При этом снимается необходимость измерения очень слабой кросс-поляризационной компоненты, соответственно появляется возможность уменьшить время измерения и (или) снизить мощность лазера. Оптическая схема измерений приведена на рис. 1. Использование нескольких АКФ для решения обратной задачи (рис. 2) позволяет повысить точность определения коэффициентов диффузии и, соответственно, геометрических параметров наночастиц.



Рис. 1 – Схема метода мульти-поляризационного ДРС.



Рис. 2. – Набор АКФ, полученных при разных углах между направлениями поляризации падающего и рассеянного излучения.

Приводятся результаты измерений предложенным методом длины и диаметра золотых наностержней и их изменений под воздействием химического травления. Полученные значения сопоставляются с данными электронной микроскопии, измерения проводились в ЦКП ФГУП «ВНИИОФИ».

Определение счетной концентрации наночастиц в суспензиях [3]

Предложен и экспериментально апробирован метод, позволяющий, совместно с измерением размерных параметров наночастиц с помощью ДРС, определять их счетные концентрации без использования каких-либо образцов сравнения.

Для этого необходимо обеспечить в приборе ДРС возможность измерения, наряду с гидродинамическим диаметром наночастиц d_н, также их оптической плотности A относительно жидкости, в которой эти наночастицы взвешены. Эта оптическая плотность связана со счетной концентрацией сферических наночастиц *п* соотношением (1)

$$A(\lambda_0) = \frac{\pi \cdot a^2 \cdot Q_{ext}(\lambda_0, a, m_{KOMNT}) \cdot l \cdot n}{\ln 10}$$
(1)

Здесь λ_0 – длина волны, на которой измерено значение оптической плотности, а- радиус частицы, l - длина оптического пути в кювете, а $Q_{\text{ext}}(\lambda_0, a, m_{\text{компл}})$ - эффективность экстинкции, которая может быть вычислена для сферических частиц при помощи теории рассеянии Ми, если предположить, что радиус частиц $a = \frac{d_H}{2}$. Для вычислений необходимы также значения действительной и мнимой части относительного комплексного показателя преломления наночастиц в жидкости $m_{\text{компл}}$. Вычислив таким образом $Q_{\text{ext}}(\lambda_0, a, m_{\text{компл}})$ и использовав измеренное значение оптической плотности $A(\lambda_0)$, можно с помощью формулы (1) определить счетную концентрацию наночастиц *n*. В докладе приводятся результаты апробации метода по определению счетной концентрации сферических наночастиц из золота и двуокиси кремния.

Метод мульти-поляризационного ДРС и метод измерения счетной концентрации реализованы на новом анализаторе наночастиц, разработанном в лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии
наночастиц ФГУП «ВНИИОФИ» (рис.3).



Рис. 3. – Анализатор наночастиц, разработанный ФГУП ВНИИОФИ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Патент РФ 2556285. Способ измерения геометрических параметров наночастиц в жидкости по деполяризованному динамическому рассеянию света и устройство для его осуществления, Левин А.Д., Шмыткова Е.А., заявитель и патентообладатель ФГУП «ВНИИОФИ
- 2. A. D. Levin, E. A. Shmytkova, B. N. Khlebtsov Multipolarization Dynamic Light Scattering of Nonspherical Nanoparticles in Solution//Journal of Physical Chemistry C, 2017, V.121, iss 5, P.P. 3070-3077.
- 3. Патент РФ 2610942. Способ оптического измерения счетной концентрации дисперсных частиц в жидких средах и устройство для его осуществления, Левин А.Д., Садагов А.Ю., заявитель и патентообладатель ФГУП «ВНИИОФИ».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПАРНОЙ ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ И АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ USING THE METHOD OF PAIR FUNCTION OF RADIAL DISTRIBUTION OF ATOMS FOR REFINEMENT OF THE PHASE COMPOSITION OF NANOCOMPOSITE AND AMORPHOUS COATINGS

Левин И.С.^{1,2}, Хрущов М.М.², Авдюхина В.М.¹, Шергунов В.А.²

Levin I.S. ¹², Khrushchov M.M.², Avdyukhina V.M.¹, Schergunov VA.²

1 - Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический

факультет

2 - Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН E-mail: ais.levin@physics.msu.ru

Для многих композиционных материалов, в особенности покрытий, остро стоит проблема установления их фазового состава. Метод рентгенофазового анализа не всегда может дать однозначный результат, поскольку дифракционные пики на рентгенограмме могут быть значительно уширены и перекрываться между собой. В таком случае может быть эффективным расчет по рентгендифракционным данным парной функции радиального распределения атомов. Положения ее локальных максимумов соответствуют характерным межатомным расстояниям в рассматриваемом материале, а характер затухания ее осцилляций - радиусу межатомной корреляции.

For many composite materials, in particular coatings, there is a problem of determination of their phase composition. X-ray phase analysis may not always give an unambiguous result because of diffraction peaks on x-ray pattern can be significantly broadened and overlap. In this case, it can be effective to calculate from x-ray diffraction data of pair radial distribution function of atoms. The position of its local maxima correspond to the

characteristic interatomic distances in the material, and character of damping of its oscillations corresponds to the radius of the interatomic correlations.

Для описания взаимного расположения атомов в кристаллической решетке вводят парную функцию радиального распределения (ПФРР) атомов G(r). Функция G(r) принимает максимальные значения вблизи значений г, соответствующих наиболее вероятным межатомным расстояниям, и проходит через минимум между этими положениями. Положение максимумов на кривой G(r) отождествляется с радиусом соответствующей атомной координационной сферы.

$$G(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_{0}^{\infty} q \left[S(q) - 1\right] \sin\left(qr\right) dq$$

где

 $S(q)=1+[f^{oh}(q) - \Sigma c_i f_i(q)f] / [\Sigma c_i f_i(q)f]$ - парциальная функция Фабера - Займана,

*с*_{*i*} – атомная концентрация, *f*_{*i*}(*q*) – атомный фактор рассеяния.

Важной особенностью построения кривых *G(r)* является то, что для их расчета не требуется никаких предположений о структуре исследуемого вещества. Для этого необходимо знать следующие экспериментальные данные: длину волны используемого излучения, массив интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от образца в широком интервале углов дифракции, химический состав образца (поскольку расчет проводится на единицу состава) и плотность соответствующего химического соединения. Кроме того, требуются справочные данные: атомные факторы рассеяния, комптоновские факторы рассеяния атомов и фотоэлектрические коэффициенты поглощения элементов, составляющих эффективную молекулу.

В качестве источника экспериментальных данных выступили дифрактограммы от нескольких образцов магнетронных алмазоподобных покрытий, легированных хромом. Их структурно-фазовое состояние существенно зависело от состава активной атмосферы напыления. Расчет парных функций радиального распределения проводился с помощью компьютерной программы «PDFgetX3» [1].

Предварительно проведенный анализ фазового состава покрытий показал наличие нескольких хромсодержащих фаз, указанных в табл.1.

Таблица 1

№ образца	Фазовый состав
1	Cr ₂₃ C ₆ , Cr
2	Cr ₂₃ C ₆ , Cr
3	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ N, Cr
4	Cr ₇ C ₃ , CrN, Cr
5	Cr ₃ C ₂ , CrN, Cr
6	Cr ₂ O _{2.4} , Cr ₂ N, Cr
7	Cr ₂ O _{2.4} , Cr ₂ N, Cr
8	Cr ₂ O ₃ , Cr ₂ N, Cr

Фазовый состав исследованных покрытий

Измеренная в эксперименте зависимость интенсивности от угла рассеяния 2 ϑ перестраивалась в масштабах длины дифракционного вектора $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$. Она включала в себя интенсивность рассеяния

образцом, воздухом и космическим фоном, который измерялся при закрытом окне рентгеновской трубки и не превышал 0,1 имп/с. Рассеяние воздухом регистрировалось в отсутствии образца. Для бесконечно толстого образца поправка на рассеяние воздухом бралась равной $f_{003d}(q)/2$. В случае сложных соединений, к которым относятся исследуемые образцы, поглощение рентгеновских лучей представляло собой сумму поглощений всеми вносящими вклад в него химическими элементами с учетом их концентраций. Результаты проведенного расчета парных функций радиального распределения приведены на рис.1.



Рис.1.

ПФРР покрытий, а-С:Н:Сг полученных при различном составе атмосферы (номер образца указан согласно табл. 1).

Было установлено, что рассчитанные длины атомных связей, которым соответствуют положения локальных максимумов ПФРР (табл. 2), качественно подтверждают результаты фазового анализа для всех исследованных образцов покрытий.

Таблица 2

№№ образцов	1	2	3	4	5	6-8
r, Å	0.98	1.26	1.18	1.28	1.17	0.79
	2.66	2.50	2.45	2.50	2.43	2.65
	4.16	3.33	3.26	3.33	3.12	4.71
	4.97	4.58	4.50	4.58	4.62	6.70
	6.22	5.31	5.20	5.31	5.20	8.89
	7.30	6.36	6.46	6.36	6.46	—
	8.45	7.40	7.37	7.51	7.37	-
	9.39	8.52	8.59	8.59	8.59	_
	_	9.42	9.39	9.42	9.39	-

Положения максимумов ПФРР для исследованных покрытий

Отсутствие точного согласия с литературными данными связано с тем, что в литературе приводятся данные по межатомным связям для идеальных кристаллических структур (фаз), тогда как исследованные покрытия обладают сложной дефектной структурой, на что указывает вид их рентгеновских дифракционных спектров. Кроме того, технологии синтеза АПП, использованные в данной работе, неизбежно приводят к возникновению в покрытиях преимущественных ориентировок (текстур).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Juhás P., Davis T., Farrow C. L., Billinge S. J. L. // J. Appl. Cryst. – 2013. – V 46(2). – P.560.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗАКАЛКОЙ РАСПЛАВА В ЖИДКОСТИ

Materials Based on Bismuth and Antimony Halcogenide Solid Solutions Obtained by Melt GRANULATION in Liquid

Мальчев А.Г.,¹ Иванова Л.Д.,¹ Петрова Л.И.,¹ Гранаткина Ю.В.,¹ Нихезина И.Ю.,¹ Никулин Д.С.² Malchev A.G., Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V., Nikhezina I.Yu., Nikulin D.S.

1 - Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

wilkanaris@gmail.com

2 - Россия, Москва, Зеленоград, ООО «Термоэлектрические инновационные технологии»

Исследовано влияние условий получения твердых растворов Sb₂Te₃-Bi₂Te₃ (*р*-тип проводимости) и Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ (*п*-тип проводимости) методами горячего прессования и экструзией из гранул, приготовленных закалкой расплава в жидкости, на их механические и термоэлектрические свойства. Установлено, что образцы, экструдированные из гранул, измельченных в планетарной мельнице, имеют наиболее высокую прочность и термоэлектрическую эффективность.

The influence on conditions of receipt of $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$ (*p*-type conductivity) and $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ (*n*-type conductivity) solid solutions compacted by hot pressure and extrusion from granules prepared by melt hardening in liquid on their mechanical and thermoelectrical properties was investigated. It was determined the samples of the extruded granules crushed in a planetary mill have the higher strength and thermoelectric efficiency.

Испытания на сжатие и изгиб проводили на воздухе на универсальной испытательной машине «Instron» со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин. Скорость деформирования при сжатии 1 мм/мин, при изгибе – 0.5 мм/мин. Для испытаний на сжатие образцы размером 5×5×15 мм вырезали из заготовок диаметром 20 мм в направлении перпендикулярном приложению усилия прессования, для испытаний изгибом образцы сечением 5×5 мм, длиной 30 мм получали из экструдированных прутков. Новый метод был применен для получения гранул термоэлектрических материалов на основе твердых растворов Bi₂Te₃ – Sb₂Te₃ дырочного (*р*) и Bi₂Te₃ – Bi₂Se₃ электронного (*п*) типов проводимости путем быстрой закалки расплава в различных охлаждающих жидкостях на индукционной литьевой установке. Образцы изготавливали горячим прессованием (ГП) и экструзией (Э) из гранул, измельченных в планетарной мельнице (ПМ) в течение 40 минут, в среде газообразного азота, в ножевой мельнице (HM) на воздухе в течение нескольких секунд и в ступке (С). Условия получения исследованных материалов Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *p*-типа проводимости и Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}, легированного хлористым кадмием, *п*-типа проводимости приведены в табл. 1.

№№ образцов	Тип проводимости	$\overset{T_{\text{KpHCT}},}{\circ C}$	Измельчение гранул	Способ получения образцов	<i>о</i> в, МПа	Е, %	<i>(d0/dɛ</i>), ГПа
1	р-	27	С	Э	110	0.7	16
2	р-	27	С	ГП	85	0.8	11
3	р-	27	HM	ГП	66	1.0	7
4	р-	27	ПМ	Э	145	0.8	18
5	р-	27	ПМ	ГП	110	0.7	16
6	р-	-95	ПМ	ГП	120	0.8	15
7	n-	27	С	ГП	110	1.0	11
8	n-	27	С	Э	190	0.9	21
9	n-	27	HM	ГП	65	1.4	5
10	n-	-95	ПМ	Э	260	1.2	21
11	n-	27	ПМ	ГП	135	0.7	19

Таблица 1 – Механические свойства материалов Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ р-типа проводимости (№№ 1-6) и Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6} п-типа проводимости (№№ 7-11)

Установлено, что с увеличением температуры испытания разрушение образцов остается хрупким, коэффициент упрочнения уменьшается, относительная деформация увеличивается. Наиболее высокие пределы прочности получены для образцов экструдированных из гранул, измельченных в планетарной мельнице.

Фрактограммы поверхности сколов образцов после их разрушения сжатием и изгибом исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ), микроструктуру этих сколов после травления поверхности шлифов в растворе HNO₃:H₂O = 1:1 изучали на металлографическом оптическом микроскопе (рис.1). При измельчении в HM образцы имели крупные частицы ~ 100 мкм, а при измельчении в ПМ – размеры частиц 1-10 мкм.



Рис. 1. Поверхности сколов после деформации сжатием при комнатной температуре образцов р-и птипов проводимости, полученных из гранул при закалке расплава в жидкости, в зависимости от условий получения (см. табл. 1): а – образцы № 3, 9; б – 3; в – 7; г – 6; д – 1; е – 10; ж – 4; з – 4; а, в, г, д, е, ж – РЭМ; б, з – оптический микроскоп

Испытания образцов проводили на сжатие и при температурах 150°С, 250°С и 350°С (рис. 2). Так же как и в случае деформирования образцов сжатием, разрушение при изгибе хрупкое, но происходит при большей деформации, чем при сжатии ($\varepsilon_{B}^{HST} = 2\%$, $\varepsilon_{B}^{CW} \sim 1\%$).



Рис. 2. Температурные зависимости пределов прочности при сжатии образцов 1, 3 и 4 р-типа проводимости (а) и образцов 8, 9 и 10 п-типа проводимости (б). Условия получения образцов приведены в табл. 1. Пунктирная кривая – литературные данные [3]

Согласно литературным данным [3], при температуре ~ 350°С предел прочности материала твердого раствора Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *p*-типа проводимости, экструдированного из порошка, полученного измельчением слитка, синтезированного в ампуле, снижается практически до нуля (пунктирная кривая на рис. 2 *a*). У материалов твердых растворов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных при использовании метода быстрой закалки расплава в жидкости, не наблюдалось заметного уменьшения предела прочности образцов как *p*-, так и *n*-типа проводимости (рис. 2 *a*, *d*) в исследованном интервале температур. Таким образом, данные материалы не будут разрушаться в термоэлектрических устройствах с температурой горячих спаев 250–300°С.

Величина предела прочности при изгибе для этих образцов не зависит от температуры кристаллизации расплава и составляет для образцов *р-*типа проводимости ~ 40 МПа, для образцов *л-*типа проводимости ~ 50 МПа, что в 3–5 раз меньше пределов прочности образцов, полученных при испытании на сжатие.

Коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ) и теплопроводность (κ) образцов измеряли при комнатной температуре. Решеточную составляющую теплопроводности κ_{ρ} определяли по формуле: $\kappa_{p} = \kappa - \kappa_{s,r}$, где κ – общая теплопроводность, $\kappa_{s,r} = A \sigma T$ (A – число Лоренца, T – температура окружающей среды). Коэффициент термоэлектрической добротности вычисляли как $ZT = \frac{\alpha^{2}\sigma}{\kappa}$. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Термоэлектрические свойства при 300 К образцов р-типа проводимости (№№ 1-4) и Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6} п-типа проводимости, легированных гексабромбензолом (№№ 5-7), полученных горячим прессованием и экструзией, в зависимости от температуры охлаждающей жидкости (Т_{крист}) при закалке расплава в жидкости

	-						_
NeNe	Ткрист.,	Способ	α,	σ,	κ×10 ³ ,	$\kappa_p \times 10^3$,	77
образцов	K	получения	мкВ/К	См/см	Вт/смК	Вт/смК	21
1	300	ГП	203	925	10.1	5.7	1.1
2	180	ГП	175	998	12.1	7.0	0.8
3	300	Э	221	862	10.8	6.5	1.2
4	180	Э	223	785	12.6	8.5	0.9
5	300	Э	-188	1342	16.5	10.0	0.9
6	300	Э	-210	921	13.7	9.3	0.9
7	300	Э	-232	684	12.8	9.6	0.9

Наиболее высокие значения *ZT* и в свою очередь наименьшие значения κ_{ρ} при комнатной температуре имели экструдированные образцы твердого раствора Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ из гранул, полученных закалкой расплава в воде и измельченных в планетарной мельнице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00033.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Никулин Д.С., Райкина О.А. Кристаллизация и механические свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 289–296.
- 2. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Райкина О.А. Неорганические материалы. 2016. Т.52. № 8. С. 815-821.
- 3. Лаврентьев М.Г., Освенский В.Б., Пивоваров Г.И., Сорокин А.И., Булат Л.П., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. Механические свойства твердых растворов (Bi,Sb)₂Te₃, полученных направленной кристаллизацией и искровым плазменным спеканием // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 2. С. 96–103.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ И ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ⁵⁷FE И ¹¹⁹SN В ОРТОФЕРРИТАХ ГАДОЛИНИЯ GD_{1-X}CA_XFE_{0.997}SN_{0.003}O_{3-W} (X=0; 0.2)

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF THE ELECTRONIC STATE AND LOCAL SURROUNDING OF ⁵⁷FE AND ¹¹⁹SN IN GADOLINIUM ORTHOFERRITES GD_{1-x}CA_xFE_{0.997}SN_{0.003}O_{3-W} (X=0; 0.2)

Межуев Е.М.

Mezhuev E.M.

Россия, Москва, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, mezhuevdzeko@gmail.com

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах 57 Fe и 119 Sn охарактеризовано электронное состояние и локальное окружение структурообразующих ионов железа и примесных ионов олова в ортоферритах Gd_{1-x}Ca_xFe_{0.997}Sn_{0.003}O_{3-w} (x = 0; 0.200), синтезированных цитратным золь-гель методом. Определена температура антиферромагнитного упорядочения (T_N = 608 K). Установлено, что в образце Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98}, полученном отжигом на воздухе, дефицит положительного заряда компенсируется окислением ионов Fe³⁺ до Fe⁴⁺⁽⁵⁺⁾. Показано, что после отжига в H₂ все ионы железа в степени окисления +3; компенсация дефицита заряда происходит за счет образования кислородных вакансий.

The electronic state and the local environment of the matrix iron ions and the impurity tin ions in the orthoferrites $Gd_{1-x}Ca_xFe_{0.997}Sn_{0.003}O_{3-w}$ (x = 0; 0.2), synthesized by the citrate sol-gel method, were characterized by Mossbauer spectroscopy on ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn nuclei. The antiferromagnetic ordering temperature were determined as $T_N = 608$ K. It is established, that in the sample $Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98}$, obtained by annealing in air, the deficit of the positive charge is compensated by oxidation of Fe³⁺ ions to Fe⁴⁺⁽⁵⁺⁾. It is shown, that after annealing in H₂ all iron ions are in the oxidation state +3; so the charge compensation is because of the formation of oxygen vacancies.



Образцы Gd_{1-x}Ca_xFe_{0.997}Sn_{0.003}O_{3-w} (x = 0, 0.200; 0≤w≤x/2) были синтезированы Π0 модифицированной «цитратной золь-гель методике». В азотнокислый раствор нитратов гадолиния, кальция и железа, содержащий ионы металлов в требуемом мольном соотношении, был добавлен необходимый объем раствора хлорида ¹¹⁹Sn⁴⁺ и порошок лимонной кислоты ([Gd]:[Ca]:[Fe]:[Sn]:[C₆H₈O₇] (1x):x:0.997:0.003:3). Доля ⁵⁷Fe в природной смеси изотопов железа была увеличена до 10 %. Гель, образовавшийся В результате упаривания реакционной смеси, обезвоживался 12 ч при 120°С. Полученный твердый пенообразный продукт нагревался со скоростью 10°С/мин на воздухе до 1100°С и затем выдержан при этой температуре в течение 10 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными имеют И орторомбически искаженную структуру перовскита, пр.гр. Ропт (рис. 1). Дифрактограммы соответствуют

литературным данным [1].

Анализ спектров ⁵⁷Fe в Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98} показал, что температурная зависимость приведенной величины магнитного поля (H(T)/H(T → 0 K)) на ядрах ⁵⁷Fe хорошо описывается функцией Бриллюэна для S=5/2 (Fe³⁺: 3d⁵). Значение температуры Нееля, определенное из этой зависимости (*T*_N = 608 ± 2 K), хорошо согласуется со значением *T*_N = 605 ± 2 K, при котором наблюдается заметное увеличение ширины линии за счет магнитных взаимодействий.



Спектр ⁵⁷Fe в GdFe_{0.997}Sn_{0.003}O₃ при 78 К представляет собой секстет, отвечающий существованию только одной кристаллографической позиции ионов Fe³⁺ (рис. 2a). Параметры спектра (изомерный сдвиг относительно α -Fe δ = 0.47 \pm 0.01 мм/с, квадрупольное смещение линий 2 ε = 0.02 ± 0.01 мм/с, магнитное сверхтонкое поле H = 552±2 кЭ, ширина линий на полувысоте /= 0.30±0.01 мм/с) совпадают с литературными данными для GdFeO₃, не содержащего зондовых атомов олова [2]. Математическая обработка спектра при 78 К кальций-замещенного ортоферрита гадолиния состава Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{3-w} показала, что он являются суперпозицией четырех секстетов (рис. 26). Первые три секстета отвечают позициям Fe³⁺. Параметры четвертого секстета (δ = -0.16±0.01 мм/с, 2 ε = -0.04±0.01 мм/с, H= 268±2 κ Э, $A = 8\pm 2$ %) указывают на наличие в структуре катионов Fe⁵⁺. При гетеовалентном замещении возникает избыток отрицательных зарядов, который в зависимости от радиуса ЩЗЭ, его концентрации и метода получения ортоферрита компенсируется либо окислением Fe³⁺ до Fe⁴⁺, которые при низких температурах диспропорционируют до Fe⁵⁺ (2Fe⁴⁺ = Fe³⁺ + Fe⁵⁺) [3], либо возникновением кислородных вакансий [4]. При реализации первого механизма компенсации заряда спектральный вклад секстета Fe⁵⁺ должен составить A(Fe⁵⁺) = 20%/2 = 10%. Однако вклад этого секстета (рис. 26) равен 8±2%. Это означает, что дефицит заряда Са²⁺ компенсируется по двум механизмам: повышение степени окисления части ионов Fe³⁺ до Fe⁴⁺ и образование вакансий кислорода (w = 0.2/2 - (0.08±0.02) = 0.02±0.02). Таким образом, формулу образца можно представить как Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98(2)}. Остальные секстеты отвечают позициям катионов Fe³⁺ в октаэдрическом кислородном окружении ($\delta = 0.43 \div 0.45$ мм/с, *H*= 469÷541 кЭ). Сверхтонкое поле *Н*монотонно уменьшается, что может быть объяснено присутствием 1-2 ионов Fe5+ в ближайшем катионном окружении катиона Fe³⁺ (у Fe⁵⁺ отсутствуют электроны на е_q-орбитали, которые участвуют в косвенном обменном взаимодействии в ортоферритах [5]). В предположении статистического распределения ионов Fe⁵⁺ по октаэдрическим узлам структуры Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98(2)} вероятность *Р(k)* того, что у иона Fe³⁺ в ближайшем окружении из шести соседей k являются магнитными, определяется выражением: $P(k) = C_{6}^{k}(0.08)^{6-k}(1-0.08)^{k}$, k = 0, 1, 2,...,6.

Рассчитанные вероятности, нормированные на содержание

Fe³⁺ в образце ($P'(k) = P(k)^*$ (1 – 0.08)), совпадают в пределах погрешности со спектральными вкладами секстетов.

Спектр образца Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98}, который отжигался в атмосфере H₂ при 400 °C, состоит из 4 секстетов, отвечающих нахождению железа только в степени окисления +3 (рис. 2в). Первая позиция (*H*= 553

 κ Э) – железо в кислородном октаэдре, вторая позиция (H = 542 кЭ) – в искаженном октаэдре (идет образование цепочек октаэдр-тетраэдр-октаэдр [4]), третья позиция (H = 524 кЭ) – в квадратной пирамиде [6], четвертая позиция (H = 470 кЭ) – в тетраэдре [4]. В полученном образце Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.90} (w = 0.10) компенсация заряда Ca²⁺ происходит только за счет кислородных вакансий. Если предположить, что кислородные вакансии V_0 в этом образце статистически распределены и один тетраэдр связан с четырьмя искаженными октаэдрами, то рассчитанные вероятности близки к спектральным вкладам компонент (небольшие отличия из-за нарушения статистического распределения).

Спектр ¹¹⁹Sn в GdFe_{0.997}Sn_{0.003}O₃ при 295 К представляет собой секстет (рис. 3а), параметры которого (*H*_{298K} = 163 кЭ) свидетельствуют о нахождении ионов Sn⁴⁺ в кристаллографически эквивалентных позициях замещения в подрешетке железа. Избыток заряда Sn⁴⁺ в структуре GdFe_{0.997}Sn_{0.003}O₃ может компенсироваться двумя способами: за счет образования вакансий железа (по схеме: 3Sn⁴⁺ + *V*_{Fe3+} → 4Fe³⁺) или восстановлением



Рис. 3. Спектры ¹¹⁹ Sn при 295 K GdFe_{0.997}Sn_{0.003}O₃ (a), Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98} (б) и соответствующие диаграммы распределения P(H) магнитных полей (в,г). эквивалентного числа ионов Fe³⁺ до Fe²⁺. Отсутствие в спектре на рис. За компоненты с полем *H*₅(Sn)≅(5/6)·163≅136 кЭ. отвечающей удалению одного Fe³⁺ из ближайшего окружения зонда ¹¹⁹Sn⁴⁺, исключает «вакансионный» вариант. Зарядовая компенсация определяется восстановлением $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Появление дополнительной компоненты (Н298К = 171 кЭ) в спектре ¹¹⁹Sn (рис. 3б и Зг) в Gd_{0.800}Ca_{0.200}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.98} указывает на увеличение угла Θ сверхобменной связи Fe³⁺ - О - Sn⁴⁺ вследствие замещения Gd³⁺ на имеющий больший ионный радиус Са²⁺ в ближайшем локальном окружении зондового атома.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. J. Li, D. Song, T.M. Wang, Z. Su. J. Alloys Compd., v. 261, p. 299 (1997).
- 2. M. Eibschiitz, S. Shtrikrnan, D. Treves. *Phys. Rev.*, v. 156, i2, p. 562 (1967).
- 3. J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park and Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, № 2, p. 297 (1997).
- 4. J.-C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard and P. Hagenmuller. *Mat. Res. Bull.*, v. 17, p. 55 (1982).
- 5. И.С. Любутин, Т.В. Дмитриева, А.С. Степин. *ЖЭТФ*, т. 115, № 3, с. 1070 (1997).
- 6. K.V. Pokholok, D.S. Filimonov, N.A.Pichugin et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, v. 50, № 2, p. 267 (2005).

ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ ТОВАРНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ К ОБРАЗОВАНИЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.

INVESTIGATION OF THE FORMULATION OF COMMODITY OILS FOR GAS TURBINE ENGINES TO THE EDUCATION OF HIGH-TEMPERATURE DEPOSITS.

Мельникова И.С.¹, Спиркин В.Г.², Ковба Л.В.¹, Санников В.Ю.¹ Melnikova I.S.¹, Spirkin V.G.², Kovba L.V.¹, Sannikov V.Yu.¹

1 - Россия, Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации, melnikova_is@bk.ru 2 - Россия, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, v.g.spirkin@mail.ru

Во всех двигателях внутреннего сгорания, независимо от их класса и типа, в процессе эксплуатации образуются различного рода углеродистые отложения, которые нарушают процесс сгорания, увеличивают износ трущихся деталей и могут вывести из строя целые узлы двигателя. В представленной работе исследована склонность товарных масел для газотурбинных двигателей к образованию высокотемпературных отложений на лабораторной установке «наклонная плита» по методике ФГУП ГосНИИ ГА. Применяемый метод позволяет спрогнозировать поведение масла в процессе эксплуатации газотурбинных двигателей до 350°С.

In all internal combustion engines, regardless of their class and type, different types of carbon deposits are formed during operation that disrupt the combustion process, increase the wear of friction parts and can disable entire engine assemblies. In the presented work, the propensity of commercial oils for gas turbine engines to the formation of high-temperature deposits on a laboratory installation "inclined plate" according to the methods of GosNIIGA was studied. The applied method allows to predict the oil behavior during operation of gas turbine engines up to 350°C.

Современные газотурбинные двигатели (ГТД) характеризуются повышенной напряженностью работы: высокие температуры - до 300°С, большие рабочие нагрузки в узлах трения – 3х10³ МПа, огромные скорости вращения газовых турбин 12000 - 20000 мин⁻¹ [1]. Температура масла из-за разнообразия условий эксплуатации может колебаться в значительных пределах от минус 30 - 60°С на входе в ГТД, а на выходе от плюс 150-200 °С и выше. Подшипники компрессора при работе двигателя нагреваются приблизительно до 120-200 °С, подшипники турбины до 250-300°С. При остановки двигателя прекращается циркуляции масла и внешний обдув корпуса подшипников, вследствие чего температура подшипников турбины поднимается выше 300°С. Нагрев подшипников способствует испарению масла и создает условия для окисления, осадко- и лакообразования [2].

В лаборатории ФГУП ГосНИИ ГА были исследованы товарные минеральные и синтетические масла для ГДТ отечественного и зарубежного производства.

Склонность масел к высокотемпературным отложения определялась на приборе «наклонная плита» по методике ФГУП ГосНИИ ГА [3]. Метод заключается в механическом разбрызгивании масла на наклонную алюминиевую пластину, нагретую до заданной температуры, в течение установленного времени, с последующим определением количества высокотемпературных отложений.

Применяемый метод позволяет спрогнозировать поведение масла в двигателе и исследовать зависимость количества образования высокотемпературных отложений от температуры пластины в интервале от 250°C до 350°C.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Химмотология.- М: Химия, 1986 г.- 368 стр.
- 2. Резников М.Е. Авиационные топлива и смазочные материалы (авиационная химмотология) под редакцией

Крутилина А.Г.- М. Военное издательство Министерства обороны России, 2003 г.- 234 стр.

 Методика определения высокотемпературных отложений на приборе «наклонная плита» ФГУП ГосНИИ ГА М.-1974-6 стр.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОЛИГОНАЛЬНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ НА РЕНТГЕНОВСКИХ СЕКЦИОННЫХ ТОПОГРАММАХ

SIMULATION OF POLYGONAL DISLOCATION IMAGES ON X-RAY SECTION TOPOGRAMS

Метель В.А.

Metel VA. РОССИЯ, ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА ФНИЦ "КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА" PAH, metel.vlad@gmail.com

В работе представлены результаты исследования рентгеновского дифракционного контраста полигональных дислокаций на основе численного решения уравнений Такаги-Топена. Для описания искажений кристаллической решетки использовалось трехмерное аналитическое решение для дислокационной полупетли в упруго-изотропном полупространстве. Рассмотрены различные случаи ориентации плоскости скольжения и вектора Бюргерса дислокации и различные значения параметров динамической задачи.

In this work results of investigation of X-ray diffraction contrast for polygonal dislocations are presented. The contrast simulation is based on numerical solution of Takagi-Taupin equations. The three-dimension analytic solution for a dislocation half-loop in an elastically isotropic half-space is used to describe crystal lattice distortion. Different cases of slip plane orientation and Burgers vector of dislocation as well as various values of dynamical parameters are considered.

Для правильной интерпретации результатов исследования реальной структуры кристаллов дифракционными методами, такими как рентгеновская топография, необходимо более точное описание искажений кристаллической решетки, обусловленных наличием дефектов, в частности, дислокаций. Поэтому получение реалистичных трехмерных решений для упругого поля различных дислокационных конфигураций является актуальной задачей теории дифракционного контраста.

В данной работе проведено моделирование полигональной дислокационной петли, точка излома которой находится в пределах треугольника Бормана, на основе численного решения уравнений Такаги-Топена для различных значений геометрических параметров задачи, таких как глубина залегания дислокации, координата точки выхода на поверхность, ориентация вектора Бюргерса и угол наклона плоскости скольжения дислокации. Модель такой полигональной дислокационной полупетли приведена на рисунке 1.



Рис. 1. Геометрия полигональной дислокационной полупетли, где синим цветом изображена плоскость скольжения дислокации, а бирюзовым - поверхность кристалла. x_0 - координата точки выхода на поверхность, h - глубина залегания дислокации, Φ - угол наклона плоскости скольжения.

В результате моделирования обнаружено резкое изменение картины дифракционного контраста при наличии точки излома дислокации в треугольнике Бормана. Характер изменений контраста продемонстрирован для известной задачи об изображении винтовой дислокации (с вектором Бюргерса вдоль оси Х) в специальном положении, рассмотренном ранее в статье [1]. Рассматриваемая геометрия изображена на рисунке 2.



Рис. 2. Расположение прямолинейной винтовой дислокации D-D'' и угловой дислокации D-D' относительно треугольника Бормана.

Особенности дифракционного изображения угловой дислокации *D-D*'с точкой излома в треугольнике Бормана и вектором Бюргерса, параллельным вектору дифракции, проиллюстрированы на рисунке 3. При расчете были использованы те же параметры для Si, что и в [1]. Рис. 3 иллюстрирует трансформацию "паукообразного" изображения на секционной топограмме [1] при образовании точки излома.



Рис. 3. Расчетные секционные рентгеновские топограммы для прямолинейной винтовой дислокации D-D' (слева) и угловой дислокации D-D'' с точкой излома в треугольнике Бормана (справа).

Как показывает численный расчет, наклон плоскости скольжения значительно видоизменяет дифракционный контраст в сравнении с контрастом для винтовой дислокации (Рис. 3, слева) и в сравнении с угловой дислокацией, имеющей точку излома в центре треугольника Бормана, находящейся в плоскости скольжения, перпендикулярной поверхности (Рис. 3, справа). Рис. 4 иллюстрирует дифракционный контраст для геометрии, схематически показанной на рисунке 1. Следует отметить, что Рис. 4 в свою очередь демонстрирует эволюцию контраста для дислокации с угловой точкой в пределах треугольника Бормана при

изменении наклона плоскости скольжения от прямого угла ($\Phi = \frac{\pi}{2}$) (Рис. 3, справа) до $\Phi = \frac{\pi}{3}$ (Рис. 4, слева)



Рис. 4. Расчетные секционные рентгеновские топограммы для угловой дислокации с точкой излома в треугольнике Бормана, находящейся в плоскости, наклонной к поверхности под углом $\Phi = \frac{\pi}{3}$ (слева) и $\Phi =$

$$\frac{\pi}{4}$$
 (справа).

Использование точных трехмерных решений для упругого поля дислокационных полупетель позволяет рассчитать картину контраста и идентифицировать геометрические параметры дефекта на экспериментальных секционных топограммах. Секционные рентгеновские топограммы для полубесконечной полигональной дислокационной полупетли с точкой излома в пределах треугольника Бормана рассчитаны на основе уравнений Такаги-Топена впервые и в дальнейшем могут быть использованы для идентификации соответствующих дислокаций в реальных кристаллах.

Автор хотел бы выразить благодарность своему научному руководителю А.Ю. Белову (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН) за постановку задачи и В.М. Каганеру (Институт твердотельной электроники им. П. Друде) за предоставление программы расчета рентгеновских топограмм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 В.Л. Инденбом, В.М. Каганер, Э.В. Суворов. Рентгеновские блоховские волны в кристалле с дислокацией. Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 86, вып. 2, с. 675-690, 1984.

ВЗРЫВЫ МИКРОЧАСТИЦ РАСПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА EXPLOSION OF MICRO PARTICLES OF MOLTEN METAL

Миронова А.Р.

Mironova A.R.

Россия, ФГБОУ ВО Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Мытищинский филиал, Гимназия №5, города Королёва (мкр. Юбилейный) Московской области, mar14j@mail.ru

В работе приводится сравнительный анализ остывания больших и маленьких частиц расплавленного металла. Уменьшение размера частиц приводит к относительному увеличению площади поверхности. Маленькие частицы остывают быстрее, чем большие. На поверхности частиц образуется твёрдая оболочка, которая начинает сжимать расплавленный металл. Твёрдая оболочка может быстро охватить всю микрочастицу и начать сжиматься. От большого давления происходит взрыв микрочастицы с разрушением твёрдой оболочки. У больших частиц расплавленного металла такое явление не наблюдается, потому что твёрдая оболочка не может быстро охватить всю частицу.

The paper compares the cooling of large and small particles of molten metal. Reducing the particle size results in a relatively large surface area. Small particles cool faster than larger ones. A solid shell is formed on the surface of the particles, which begins to compress the molten metal. A hard shell can quickly cover the entire microparticle and begin to shrink. From high pressure, an explosion of a microparticle occurs with the destruction of a solid shell. In large particles of molten metal, this phenomenon is not observed, because a solid shell can not quickly cover the entire particle.

Как жизнь звёзд связана с машиностроением? Новая задача появилась при случайном наблюдении учениками школьного кружка технологического процесса резки металла шлифовальной машиной (болгаркой), а также заточки инструментов наждачным кругом. При резке стали болгаркой образуется сноп ярких искр. От наждачного круга искры меньше, потому что меньше мощность электродвигателя. Школьники сфотографировали искры от болгарки и наждачного круга при резке стали. Затем, рассматривая фотографии, можно увидеть очень много непонятных и загадочных явлений, которые определили направление моих будущих исследований.

Целью работы является определение направления школьных научных исследований на ближайшие пять лет в области взаимодействия высокоскоростных микрочастиц расплавленного металла с окружающей средой. Актуальность исследования заключается в разработке новых высокоточных технологических процессов. Для достижения поставленной цели работы мне было необходимо решить первые задачи в выбранном направлении исследований, ответить на первые непонятные вопросы, сфотографировать искры и сформулировать гипотезу поведения расплавленных частиц металла в потоке воздуха при остывании.

Первый вопрос был о температуре искр. Где искры горячее, в начале или в конце пути? Опыт показал, что искры горячее в начале пути. Если подложить лист бумаги вблизи наждачного круга или болгарки, то он загорается от горячих искр. Наоборот, в конце пути искры не поджигают лист бумаги, можно даже ладонь поставить на их пути без опасения обжечься. Это была грубая оценка температуры искр. Более точную оценку температуры искр я провела с помощью имеющегося в школьном кружке танкового прицела ночного TПН-3, который работает в инфракрасном, тепловом диапазоне [1]. Я сфотографировала поток искр от наждачного круга при средней, большой и маленькой диафрагме прибора. При средней диафрагме никакой новой информации не получила, а при большой и маленькой диафрагме появилось очередное противоречие. В инфракрасных лучах искры намного сильнее светились в конце пути, когда стали холодные. Это противоречие было объяснено принципом действия инфракрасного прибора, который не столько улавливает инфракрасные лучи, сколько усиливает слабый свет и преобразует его в зелёные лучи. На рис.1 показана очень редкая фотография искр от наждачного круга в инфракрасных лучах при большой диаграмме в момент перед «ослеплением» и отключением инфракрасного танкового ночного прицела TПН-3 от большого количества света.



Рис.1. Яркое свечение искр от наждачного круга в конце пути

Оказалось, что светимость холодных искр в конце пути значительно повышается. Почему холодные искры светятся сильнее горячих искр? Второй вопрос о повышении светимости остывающих искр позволил сформулировать гипотезу о сжатии расплавленного металла внешней затвердевшей корочкой с последующим взрывом. Третий вопрос связан со взрывами капель, которые хорошо видны на фотографиях в виде «вулканчиков» только в самом конце пути, но не в начале. Точно также взрываются звёзды в конце своей жизни [2]. На рис.2 приведена схема и оценочный расчёт имплозии жидкого металла твёрдой остывающей оболочкой микрокапельки.



Рис.2. Обоснование взрыва микрочастицы расплавленного металла

В процессе остывания микрочастицы снаружи образуется твёрдая оболочка, которая начинает сжиматься. Температурный коэффициент расширения для сталей приблизительно равен 0,000015. Если температура оболочки уменьшится на 100 градусов, то относительное сжатие по радиусу будет равно 0,0015. По объёму приблизительно в 3 раза больше, то есть, 0,0045 Это очень большая величина по сравнению с сжимаемостью расплавов на уровне 0,000001. Получается, что оболочка сожмётся намного больше, чем способен сжаться расплавленный металл. Оболочка не выдержит напряжения от давления расплавленного внутри неё металла и взорвётся. Вот почему искры наждачного круга взрываются в конце своего пути и светятся там более ярко. На рис.3 показана фотография, на которой хорошо видны взрывы микрочастиц расплавленного металла в искорках от наждачного круга именно в конце своего движения. Эти взрывы хорошо воспринимаются инфракрасным танковым прицелом ночного видения TПН-3.



Рис.3. Фотография взрывов микрочастиц расплавленного металла

На практике взрывы микрочастиц расплавленного металла можно применять для нанесения различных покрытий на детали с целью повышения их твёрдости, коррозионной стойкости или эстетики [3]. Это положение обосновано изучение внутренней стороны взорвавшейся лампочки накаливания с образованием белого налёта. Фотография этого покрытия, сделанная под микроскопом, показана на рис.4.

Однородная структура взрывного покрытия тугоплавким Взрывное покрытие стекла тугоплавким материалом материалом





Авторская фотография 01.04.2017. ASUS. Микроскоп.

Рис.4. Естественный эксперимент нанесения взрывного покрытия

Цель работы достигнута. Сформулирована гипотеза о повышении светимости остывающих микрочастиц расплавленного металла за счёт обжатия внешней твёрдой оболочкой с возможным взрывом из-за разрыва этой оболочки. На практике взрывы капель металла при остывании можно применить для нанесения защитных покрытий на детали.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М.Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 928 с. – Ил.

2. Физика космоса: Маленькая энциклопедия / Ред. колл.: Р.А.Сюняев (Гл. ред.) и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Сов. энциклопедия, 1986. – 783 с. – Ил.

3. Миронова А.Р. Взрывы микрочастиц остывающего расплавленного металла // Всероссийская конференция школьников «XXVII Сахаровские чтения». – Санкт-Петербург, Российский Академический университет, Лицей «Физико-техническая школа». – Доклад 11. – Стендовая секция «Физика». – 19-22 мая 2017 г. – Диплом лауреата. – Электронный ресурс: http://www.school.ioffe.ru/readings/2017/thesis_book.html

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЗЭ STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF HIGH-PURITY TELLURITE GLASSES DOPED WITH REE

Моторин С.Е. ^{1,3}, Дорофеев В.В. ^{1,3}, Галаган Б.И. ^{2,3}, Сверчков С.Е. ^{2,3}, Колташев В.В. ⁴, Денкер Б.И. ^{2,3}

Motorin S.E. ¹³, Dorofeev V.V. ¹³, Galagan B.I. ²³, Sverchkov S.E. ²³, Koltashev V.V. ⁴, Denker B.I. ²³

1-G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, Russia

2-A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia.

3-Center of Laser Technology and Material Science, Moscow, Russia.

4-Fiber Optics Research Center RAS, Moscow, Russia

05slater@gmail.com

Исследованы полосы поглощения редкоземельных ионов и гидроксильных групп в образцах высокочистых теллуритных стекол, легированных оксидами Er, Tm, Dy. Стёкла получали плавлением смеси оксидов в тиглях из золота или платины внутри реактора из кварцевого стекла в атмосфере очищенного кислорода. Низкий уровень поглощения гидроксильными группами позволил достоверно изучить люминесцентные характеристики РЗИ в ближнем и среднем ИК-диапазонах. Исследованы концентрационные зависимости интенсивностей полос люминесценции электронных переходов и времён жизни возбуждённых уровней ионов Er³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺. Экспериментально получена генерация на длине волны 2,3 мкм в оптическом элементе из легированного Tm³⁺ теллуритного стекла.

The absorption bands of rare-earth ions and hydroxyl groups were studied in the samples of high-purity tellurite glasses doped with oxides of Er, Tm, Dy. The glasses were obtained by melting a mixture of oxides in gold or platinum crucibles inside a quartz glass reactor in an atmosphere of purified oxygen. The low level of hydroxyl groups absorption allowed to reliably study the luminescence characteristics of the REI in the near and mid-IR ranges. The concentration dependences of the luminescence bands intensities of electron transitions and the lifetimes of the excited levels of the Er³⁺, Dy³⁺, and Tm³⁺ ions were studied. Experimental generation was obtained at the wavelength of 2.3 µm in an optical element of Tm³⁺-doped tellurite glass.

Tellurium dioxide based glasses containing oxides of tungsten, zinc, molybdenum, bismuth, alkali metals and rare earth elements are promising material as an active medium for the bulk, planar and fiber coherent light sources in the near and middle IR ranges. They are characterized by a high transparency in the near and mid-IR, highly nonlinear optical properties, a sufficient stability against crystallization and excellent rare earth oxides solubility. The area of possible applications in the IR region is much wider than for silicate glasses and extends up to 5-6 μ m for bulk and planar devices and up to 3.5-4.5 μ m for step-index optical fibers. The main obstacle for their extensive applications is the difficulty to obtain the glasses with low concentration of 3d-transition metals and particularly OH-groups, as well as insufficiency of the luminescent properties data of such high-purity glasses. At the same time possibility of producing of optical fibers with low loss up to 3-3.5 μ m [1], the efficient luminescence of REE ions [2] and high nonlinear optical properties [3] were already demonstrated.

Tellurite glasses were prepared by melting a mixture of oxides in crucibles of gold or platinum inside sealed a silica chamber in a purified oxygen atmosphere. The oxides, made by original techniques [4,5], as well as commercially produced oxides were used for glass synthesis. The zinc-tellurite with the addition of modifying components of lanthanum and sodium oxides stable against crystallization were developed as host compositions.

After several hours of melting, the melt was poured into a quartz glass mould, and then the samples were annealed at a glass transition temperature. The high-purity glasses were characterized by 2-3 ppm wt content of 3d-transition metals and extremely low OH-group absorption up to several thousandths of cm⁻¹ at the stretching vibrations peak at about 3 µm [6]. Series of samples with different concentrations of rare earths and hydroxyl groups have been also prepared for the comparative analysis of target properties.

The visible and IR spectra were registered, absorption coefficient spectra were calculated from transmission spectra by the Beer–Lambert–Bouguer equation: the volume absorption coefficient $\alpha = \ln (1/T) / L$, where T is the transmittance; L - sample length. The luminescent properties of rare earth ions in the near and middle IR ranges, including decay times under various excitation wavelength were investigated as well.

Rare earth doped glasses are transparent in the 0.4-5.2 μ m wavelength region (Fig. 1). The absorption bands of rare-earth ions with maxima at about 1.5 ; 1.7, 2.8 and 3 ; 1.7 μ m are observed in transmittance spectra of the tellurite glasses samples doped singly with different content of Er₂O₃ ; Tm₂O₃ or Dy₂O₃, accordingly. The absence of characteristic absorption bands of other rare-earth ions confirms the low content of impurities. Thanks to the use of the original procedure of melt dehydration, the absorption bands of hydroxyl groups at around 1.5, 2.3 and 3.3 μ m are not manifestly observed at the thin samples spectra. From measurements of large-sized samples hydroxyl groups absorption is as low as n×0.001 cm⁻¹ in all samples at the maximum of the main band near 3.3 μ m.

Low OH-absorption level allowed to investigate correctly the emission properties of the rare-earth dopants inside the spectral regions of hydroxyl groups absorption bands. The pumping wavelengths were determined from the absorption spectra in the visible and near-IR spectral regions.



Fig. 1 Transmittance spectra of the tellurite glasses samples of 2-2.3 mm thick doped singly with different content of Er_2O_3 , Tm_2O_3 or Dy_2O_3 (hydroxyl groups absorption as low as n×0.001 cm⁻¹ in all samples)

While excited at 0.975 μ m, broad luminescence bands with maxima at ~1.5 and ~2.8 μ m corresponding to electronic transitions ${}^{4}|_{13/2}$ - ${}^{4}|_{13/2}$ of Er³⁺ were recorded (Fig. 2). The luminescence intensities increase with the concentration of erbium oxide in both cases, the concentration dependences for both bands contain no extremes and are close to linear. Luminescence intensities and decay times increase with OH content decreasing. The luminescence decay times for ~1.5 and ~2.8 μ m bands are at the level of 8-10 and 0.2-0.25 ms, respectively, for the best samples. The results of the study showed that tellurite glasses doped with erbium ions are of considerable interest for laser generation at ~2.8 μ m.

Luminescence band of Dy³⁺ with maximum at 2.9 μ m corresponding to electronic transition ${}^{6}H_{13/2}{}^{-6}H_{15/2}$ was found for the tellurite glass sample doped singly with Dy₂O₃ under 0.8 μ m excitation (Fig. 2). The luminescence decay time is equal to ~13 μ s.

Three emission bands of Tm^{3+} with maxima at 1.46, 1.8 and 2.3 µm corresponding to electronic transitions ${}^{3}H_{4}-{}^{3}F_{4}$, ${}^{3}F_{4}-{}^{3}H_{6}$ and ${}^{3}H_{4}-{}^{3}H_{5}$, respectively, were recorded under 0.8 µm excitation of the tellurite glass samples doped singly with $Tm_{2}O_{3}$ (Fig. 2). The lifetimes of the ${}^{3}H_{4}$, ${}^{3}H_{5}$, ${}^{3}F_{4}$ levels have been determined experimentally. The luminescence intensities and decay times slightly depend on the erbium oxide and hydroxyl groups contents for all investigated bands within the area of low concentrations. For the first time lasing around 2.3 µm was obtained in an optical element of tellurite glass excited with a pulsed ruby laser.



Fig. 2 Luminescence spectra of the tellurite glasses samples of 2-2.3 mm thick doped singly with different content of Er₂O₃, Dy₂O₃, Tm₂O₃ under excitation of 0.98; 0.8; 0.8 μm, accordingly.

It was shown that the "hydroxyl-free" tellurite glass can be a suitable host for bulk and fiber lasers emitting at ~ 2.3 and ~2.8 μ m using ${}^{3}H_{4}$ - ${}^{3}H_{5}$ and ${}^{4}I_{11/2}$ - ${}^{4}I_{13/2}$ transitions of Tm³⁺ and Er³⁺, respectively.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 17-12-01324).

REFERENCES

- 1. V. Dorofeev, A. Moiseev, I. Kraev et al. "Tungstate-tellurite glass fibers for spectral region up to 3 μm," in Advanced Photonics Congress, OSA Technical Digest (online), paper JM5A.3, (2012).
- 2. A. F. Kosolapov, V. Dorofeev et al., "Er-doped Tungstate-Tellurite Glasses and Fibers," in Advanced Photonics, paper JM5A.10, (2014)
- M.Yu. Koptev, E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, A.F. Kosolapov, S.V. Muravyev, and A.V. Kim, Widely tunable mid-infrared fiber laser source based on soliton self-frequency shift in microstructured tellurite fiber, Optics Letters Vol. 40, No. 17, 4094 (2015)
- 4. A.N. Moiseev, A.V. Chilyasov, V.V. Dorofeev et al., "Method for purifying tellurium dioxide," Patent RF 2301197, Bull. 17 (2007).
- 5. A.N. Moiseev, A.V. Chilyasov, V.V. Dorofeev, I.A. Kraev, "Method of obtaining high-purity tungsten oxide (VI)," Patent RF 2341461, Bull. 35 (2008).
- 6. V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, A.V., Chilyasov, I.A. Kraev, A.S. Lobanov, T.V. Kotereva, L.A. Ketkova, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, E.M. Dianov, "High purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃, Bi₂O₃) glasses for fiber-optics," Opt. Mater. 33, 1911–1915 (2011).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ УСТАЛОСТИ ПРИ ЛЮБОЙ ЧАСТОТЕ НАГРУЖЕНИЯ В ПРЕДЕЛАХ ЗАДАННОГО СПЕКТРА

DETERMINATION OF PARAMETERS OF FATIGUE RESISTANCE REGARDLESS OF THE SPEED OF LOADING WITHIN A GIVEN SPECTRUM

Мыльников В.В.,¹ Шетулов Д.И.,² Кондрашкин О.Б.,¹ Пронин А.И.³

Mylnikov V.V., Shetulov D.I., Kondrashkin O.B., Pronin, A.I., Chernyshov E.A.

1 - Россия, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, mrmylnikov@mail.ru

2 - Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, shetulov@mail.ru

3 - Россия, Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, mdsov@knastu.ru

В представленной работе предожен экспресс метод определения налона левой ветви кривой усталости за счет применения интерполяционных функций для получения экспериментальных зависимостей от частоты циклов нагружения. Эти зависимости позволяют определять значение угла наклона кривой усталости при любой частоте циклического нагружения в пределах тех экспериментальных данных которые имеются в наличии. Таким образом отпадает необходимость проводить эксперимент, если при данной частоте нагружения его нет, но искомая величина показателей сопротивления усталости при требуемой частоте нагружения входит в пределы величин, по которым опытные данные есть.

In the presented work predigen rapid method for determining nalona the left branch of the fatigue curve by applying interpolation functions to obtain experimental dependencies of the frequency of the loading cycles. These dependences allow one to determine the value of the angle of inclination of fatigue curve at any frequency cyclic loading within those experimental data are available. Thus there is no need to conduct the experiment, if the frequency of loading it is not, but the required value of indicators of fatigue resistance at the required frequency of loading included in the range of values for which experimental data are.

Испытаниям подвергали сталь марки 40Х на усталость при трех значениях частоты циклического нагружения ω [1]. Полученные данные, представленные на рисунке показывают увеличение циклической прочности с ростом ω (рис. 1). При этом следует отметить, что при ω = 2 Гц в области малых N она имеет более высокую циклическую прочность, чем при ω = 2,7 Гц, однако, за счет более крутого наклона кривая опускается ниже и на базе N = 10⁶ циклов видна заметная разница в величинах ограниченных циклов усталости.



Рис. 1. Кривые усталости стали 40Х при 20ºС, 1,2,3-частоты нагружения 2; 2,7; 100 Гц. Деформация изгиба вращающегося образца

Применим интерполяционные функции для получения экспериментальных зависимостей параметра сопротивления усталости материала от частоты циклов нагружения, то есть tgαw=f(ω). Эти зависимости позволяют определять значение tgαw при любой частоте циклов нагружения в пределах тех экспериментальных данных которые имеются в наличии. Иными словами нет необходимости проводить эксперимент, если при данной частоте циклов нагружения его нет, но величина ω входит в пределы величин, по которым опытные данные есть. Математическое выражение для этой цели выглядит так:

$$tg\alpha_{w} = G_{0} + G_{1}(\omega - \omega_{0}) + G_{2}(\omega - \omega_{0}) (\omega - \omega_{1}),$$
(1)

и далее развернуть его:

(2)

(3)

$$tg \alpha_{w_{\omega_0}} = G_0; tg \alpha_{w_{\omega_2}} = G_0 + G_1(\omega_2 + \omega_0) + G_2(\omega_2 - \omega_0)(\omega_2 - \omega_1);$$

$$tg \alpha_{w_{\omega_1}} = G_0 + G_1(\omega_1 + \omega_0);$$

$$G_1 = \frac{tg \alpha_{\omega_1} - G_0}{\omega_1 - \omega_0}; (4)$$

$$G_{1} = \frac{\frac{12}{\omega_{1} - \omega_{0}}}{\frac{12}{\omega_{1} - \omega_{0}}};$$

$$G_{0} = \frac{\frac{12}{\omega_{w} - \omega_{0}} - G_{0} - G_{1}(\omega_{2} - \omega_{0})}{(\omega_{2} - \omega_{0})(\omega_{2} - \omega_{1})};$$
(5)

Для стали марки 40Х (рис. 1) присвоим экспериментальным данным ωі и ^{tg α}_{wi}, соответствующие им значения:

$$\begin{split} \omega_{0} = 2; \ \omega_{1} = 2,7; \ \omega_{2} = 100 \ \Gamma u; \\ \text{tg } \alpha_{w_{\omega_{0}}} &= 0,2655; \text{ tg } \alpha_{w_{\omega_{1}}} = 0,3293; \text{ tg } \alpha_{w_{\omega_{2}}} = 0,1337 \\ \text{Произведя расчеты получим коэффициенты выражения:} \\ G_{0} = 0,2655; \ G_{1} = 9,5695 \cdot 10^{-2}; \ G_{2} = -9,9699 \cdot 10^{-4}. \\ \text{Подставив числовые значения в выражение (1) получим:} \\ tg \alpha_{w}(\omega)/_{Cm.40X} &= 6,889 \cdot 10^{-2} + 10,035 \cdot 10^{-2}\omega - 9,9699 \cdot 10^{-4}\omega^{2} \\ (6) \end{split}$$

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Мыльников В.В. Зависимость сопротивления усталости конструкционных материалов от частоты циклического нагружения / В.В. Мыльников, Д.И. Шетулов, Е.А. Чернышов, А.И. Пронин // Технология металлов. 2013. № 9. С. 30-38.

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА КОНЕЧНОЙ СТАДИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ THE POSSIBILITY THERMODYNAMIC MODELING FINAL STAGE OF MELTING STEEL

Мялкин И.В.¹, Сафонов В.М.¹, Корзун Е.Л.², Смирнова Н.Н.³ Мyalkin I.V.¹, Safonov V.M.¹, Korzun E.L.², Smirnova N.N.³ *Россия, 1 - Выксунский филиал НИТУ «МИСиС», 2 - АО «РуСПОЛИМЕТ», 3 - ННГУ им. Н.И. Лобачевского E-mail: i.v.myalkin@gmail.com*

Термодинамическое моделирование и промышленная проверка возможности достаточно глубокого обезуглероживания металла на конечной стадии плавки стали в дуговой сталеплавильной печи для получения содержания углерода в металле перед выпуском ниже 0,05% масс. параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом.

Thermodynamic modeling and possibility of industrial sufficiently deep decarburization of the metal in the final stage of melting steel in an electric arc furnace-staleplavil for the carbon content in the metal before the

release of lower than 0.05% pa mass parallel to reduce oxidation by stirring the melt with an inert gas. 2.

Дуговая сталеплавильная печь (ДСП) является самым мощным и высокопроизводительным агрегатом для производства стали. Как правило, в ДСП загружают металлическую шихту, основной частью которой является стальной лом различного химического состава, крупности и загрязненности[1]. Естественно, что данное обстоятельство привело к тому, что в электросталеплавильных цехах для получения определенного химического состава и температуры расплава на выпуске из печи задают «шаблонный» энергетический режим нагрева и окисления. Целью настоящего исследования стала промышленная проверка возможности достаточно глубокого обезуглероживания металла на конечной стадии плавки стали в дуговой сталеплавильной печи для получения содержания углерода в металле перед выпуском ниже 0,05% масс. параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом. На первом этапе работы исследовали степень отклонения от равновесия системы «шлак-металл» в дуговой сталеплавильной печи после окончания продувки кислородом и перед выпуском. Оценку равновесного состава металла и шлака проводили с помощью программного комплекса «GIBBS», который предназначен для расчета состояния расплава и газовой фазы в плавильных металлургических агрегатах. Основой комплекса является термодинамический блок расчетов, работа которого основана на реализации метода Гиббса – описание химических процессов в любых системах без предварительного их представления в виде стехиометрических реакций. Этот метод исходит из аксиомы, согласно которой в условиях равновесия состояние любой материальной системы полностью характеризуется уравнением состояния:

$$f(S,V,m_1,m_2,...,m_k) = 0$$
, (1.1)

где S - энтропия, V – объем и $m_{\,_i}$ - массы химических элементов от 1 до $k_{\,_i}$ –го (общая масса M

заменена массами k компонентов). Входящие в выражение k+2 величин представляют собой полный набор независимых переменных, достаточный для описания всех свойств системы [3]. В частности, свободная энергия системы металл- шлак-газ (G является некоторой функцией этих переменных:

$$G = G(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k).$$
(1.2)

Это выражение называется уравнением состояния. Конкретный вид уравнений состояния определятся в теории растворов. Для описания трёхфазной системы металл-шлак-газ необходимо знать три уравнения состояния:

$$\begin{split} G &= G_{Mem} + G_{uu1} + G_{2a3}, \quad (1.3) \\ G_{Mem} &= G_{Mem}(T, P, m_{[1]}, m_{[2]}, \dots, m_{[k]}), \quad (1.4) \\ G_{uu1} &= G_{uu1}(T, P, m_{(1)}, m_{(2)}, \dots, m_{(k)}), \quad (1.5) \\ G_{2a3} &= G_{2a3}(T, P, m_{\{1\}}, m_{\{2\}}, \dots, m_{\{k\}}). \quad (1.6) \end{split}$$

Записав 2 *k* условий равновесия в интенсивных переменных:

$$\mu_{[i]} = \mu_{(i)} = \mu_{\{i\}}$$
, (1.7)

и *k* уравнений материального баланса:

 $m_i = m_{[i]} + m_{(i)} + m_{\{i\}},$ (1.8)

получим 3k уравнения, позволяющих по заданной массе шихтовых материалов и их составе вычислить все 3k неизвестные массы, компонентов в фазах, определив, таким образом, массы образовавшихся продуктов плавки и их состав.

`		~
) качестве примера ниж	е привелены ланные пром	ынденной плавки в лого.
	е призедени дание прен	

	Состав металла, %		Macca	Состав шлака, %			Macca	T, K	
Система	С	Mn	0	металл	CaO	FeO	Mn0	шлака, т	

«шлак-				а, т					
металл»									
Проба 1	0,061	0,053	0,176	162,3	27,71	35,59	6,25	8,0	1976
Расчет	0,018	0,058	0,143	162,4	28,69	32,75	6,30	7,7	1947
Проба 2	0,027	0,048	0,125	162,5	28,57	36,58	5,35		1947

В таблице приведены некоторые параметры системы после окончания продувки кислородом (проба 1); расчетное состояние системы «шлак – металл» при переходе в равновесие из состояния после окончания продувки кислородом и после перемешивания ванны инертным газом в течение 6 минут (проба 2). В ходе исследований установлено, что после окончания продувки кислородом существует достаточно высокая степень удаления системы «шлак – металл» от равновесия. Так, содержание углерода и кислорода в металле (проба 1) отличается от расчетного равновесного на 70 и 19 % соответственно. На втором этапе работы исследовали принципиальную возможность смещения системы «шлак – металл» в сторону приближения к равновесию за счет перемешивания инертным газом в ванне ДСП. Установлено, что перемешивание ванны инертным газом в течение 6 минут (без каких-либо внешних воздействий) позволило снизить окисленность и концентрацию углерода в металле до заданной. Таким образом установлена принципиальная возможность достаточно глубокого обезуглероживания металла в дуговой сталеплавильной печи с параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Сафонов В.М., Смирнов А. Н. Современная электродуговая печь: основные параметры и концептуальные решения // Электрометаллургия. 2005. №6. С. 2-13.
- 2. Пономаренко А.Г. Термодинамическая модель плавки и проблема построения детерминированной модели сталеплавильного процесса // Сталь. 1991. № 1. С. 19-22.
- Сафонов В.М., Мялкин И.В., Моров Д.В., Корзун Е.Л., Смирнова Н.Н. Применения термодинамического моделирования в технологии выплавки стали // Седьмая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика "- 265.c

ЭВОЛЮЦИЯ УПРУГИХ И МИКРОПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВШ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ.

EVOLUTION OF ELASTIC AND MICROPLASTIC PROPERTIES OF TITANIUM AND ITS ALLOYS AFTER INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION.

Нарыкова М.В., Бетехтин В.И., Кардашев Б.К., Кадомцев А.Г. Narykova M.V., Betekhtin V.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G. *Россия, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Maria.Narykova@mail.ioffe.ru*

Рассмотрены факторы, влияющие на упругие и микропластические свойства титана и сплавов на его основе после интенсивной пластической деформации (ИПД). Проанализировано влияние дислокационного вклада, образования нанопор, формирования высоких внутренних напряжений, а также состояние исходной (до ИПД) структуры.

For titanium and alloys based on it, factors that affect their elastic and microplastic properties are considered after intense plastic deformation (IPD). The influence of the dislocation contribution, the formation of nanopores, the formation of high internal stresses, as well as the state of the initial structure (before IPD) are taken into account.

В данной работе рассмотрены результаты исследования модуля Юнга Е, декремента упругих колебаний



напряжения микропластического течения о для титана и сплавов на его основе в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП), криопрокатке и при определенных режимах винтовой и продольной прокаток. Практический интерес к УМЗ материалам обусловлен их высокими механическими свойствами в сравнении с их крупнозернистым поликристаллическим состоянием. Упруго-пластические свойства являются важными и практически малоизученными для УМЗ металлов и сплавов.

Измерение упруго-пластических свойств было выполнено резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора [1], который помимо данных о модуле Юнга позволяет исследовать поглощение ультразвука (внутреннее трение) и неупругие (микропластические) свойства материала. Измерения плотности образцов проводились прецизионным методом гидростатического взвешивания – относительная погрешность не превышала 2·10⁻⁴. Модифицированным методом малоуглового рентгеновского (МРР) рассеяния оценивалась величина разуплотнения в УМЗ образцах, обусловленная образованием нанопор в процессе интенсивной пластической деформации.

Для УМЗ металлов и сплавов наблюдается изменение упруго-пластических свойств (относительно их исходного состояния), обусловленных, как показал анализ, различными факторами: изменением плотности дислокаций, образованием нанопор при ИПД, формированием высоких внутренних напряжений и состоянием исходной структуры образца (до ИПД).

Согласно теории, рассматривающей взаимодействие дислокаций с точечными дефектами модуль упругости, как правило, падает, а декремент растет при введении дислокаций в образец [1,2]. Действительно, на рис. 1 (a, b) приведены зависимости модуля упругости Е и декремента δ, измеренные последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды ε, для образцов титана в исходном крупнозернистом (K3) состоянии (рис. 1, а) и УМЗ состоянии после РКУП (рис. 1, b). Видно, что модуль упругости Е для УМЗ образцов (рис. 1b) заметно меньше, а декремент значительно больше, чем для образца Ті в исходном состоянии, что согласуется с теорией.

Во-вторых, известно, что любая несплошность может только уменьшать модуль Юнга [3]. В таблице 1 приведены результаты исследования плотности, модуля Юнга и декремента для титана BT1-0 в исходном состоянии и после ИПД по трем режимам, различающимся температурно-скоростными интервалами прокаток [4]. Согласно денситометрическим данным после прокаток плотность образцов уменьшается (образцы, приготовленные по режиму 3,



отличаются сильной неоднородностью по длине образца). Исследование методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что после прокаток в образцах образуются нанопоры, средний размер которых составляет порядка ~ 20 nm. Из данных таблицы 1 видно, что образование УМЗ структуры в данном случае ведет к понижению Е, что обусловлено не только увеличением при ИПД, плотности дислокаций но и разным интегральным объемом нанопор, образующихся при различных режимах прокаток. Наблюдается закономерная экспоненциальная связь пористости и модуля Юнга (рис.

Рис. 2. Амплитудные зависимости модуля Юнга Е и декремента δ:

а – Ті - крупнозернистое состояние; b – Ті – УМЗ состояние (РКУП 8 проходов). Измерения выполнены при комнатной температуре: стрелки указывают направление изменения

Амплитудно-независимый декремент пропорционален плотности дислокаций [1]. Естественно, что при

Табл. 1. Плотность, модуль Юнга и декремент ВТ1-0 после различных режимов ИПД.

Состояние	ρ, g/cm³	E, GPa	$\delta \cdot 10^{\text{-5}}$
Исходное	4.551	108.036	39
Режим 1	4.508	105.601	225
Режим 2	4.548	107.78	416
Режим 3	≈4.481÷4.525	≈105.1	210

В-третьих, обнаружено, что при ИПД наблюдается не только уменьшение модуля Юнга, но и его рост. Этот эффект обнаружен при анализе влияния степени деформации при ИПД на модуль упругости *Е*. На рис. 3 приведена зависимость модуля *Е* от степени деформации *є* сплава Ti-26Nb-7Mo-12Zr. Видно, что деформация 30% ведет к заметному уменьшению

Рис. 2. Зависимость логарифма модуля Е от величины разуплотнения Δρ/ρ (Ti).

Рис. 3. Влияние степени деформации є при прокатке на модуль Юнга Е.

прокатке плотность дислокаций существенно увеличивается, что и отражается на величине δ (таблица 1). Кроме того, на величину δ влияет и размер зерна: чем мельче размер зерна, тем больше площадь границ и больше внутреннее трение. Поэтому наблюдаемое наибольшее значение декремента для образцов, приготовленных по режиму 2, связана с наименьшим средним размером зерна в этих образцах (~0.2 mkm).



модуля упругости, что обусловлено появлением «свежих» дислокаций и, следовательно, к уменьшению модуля.

Увеличение степени деформации ведет не к дальнейшему понижению модуля, а его росту. Данный эффект можно объяснить следующим образом. На измеряемый модуль упругости, помимо непосредственного влияния дислокаций оказывают влияния и дальнодействующие поля внутренних напряжений (через упругие постоянные высших порядков) [5]. Существенный рост внутренних напряжений может быть связан как с увеличением доли границ с большими разориентациями, так и с состоянием самих границ. Действительно, структурные исследования показали, что с увеличением степени деформации от 30 до 90% растет и число границ с большими разоринетациями (Θ>15°) – их содержание составляет 37, 78 и 82% соответственно после прокатки ε=30, 60 и 90%. Модуль Юнга был изучен и для нанокристаллического титана, полученного методом криопрокатки при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Истинная деформация составляла e=1.6 и e=1.95, средний размер кристаллитов соответственно равен 40 и 35 nm. Увеличение степени деформации от 1.6 до 1.95 также привело к росту модуля упругости от 109 до 113 GPa [6].

И, наконец, еще одним фактором, в значительной степени определяющим упругие свойства, является исходная структура материала [7]. Измерялся модуль Юнга двух партий титана (BT1-0 и Grade 4) в исходном крупнозернистом (КЗ) и УМЗ состояниях. В КЗ состоянии модуль Юнга составлял 108.06 и 110.01 GPa соответственно для BT1-0 и Grade 4. Перевод в УМЗ состояние (в обоих партиях титана после прокаток наблюдается почти равноосные зерна ~ 250 nm) с помощью отработанного режима винтовой и продольной прокатки привел к уменьшению *Е*. причем для BT1-0 падение модуля оказалось существенным – примерно на 20% (89.36 GPa). Grade 4 оказался менее чувствительным к пластической деформации – величина Е уменьшается всего на 1.3% (108.57 GPa). Полученный результат по изменению модуля для ВТ1-0 после ИПД является существенным, т.к. в ранее проведенных исследованиях на образцах Ti, Al и их сплавов изменение модуля в результате ИПД не превышало единиц процентов [8]. Анализ экспериментальных данных показал, что решающее значение для величины наблюдаемого эффекта имела исходная структура: в КЗ состоянии ВТ1-0 имеет пластинчатую структуру (вытянутые зерна размером ~150×10 µm), в Grade 4 (K3) наблюдается почти равноосная структура (размер зерна около 40 µm). Столь значительное изменение модуля упругости для пластинчатой исходной структуры (BT1-0) можно объяснить: во-первых, возможным появлением текстуры кристаллитов в образцах, формирующейся в результате прокаток, во-вторых, изменением уровня внутренних напряжений и дислокационной структуры.

Полученные данные имеют большое практическое значение, т.к. позволяют целенаправленно регулировать упруго-пластические свойства УМЗ металлических материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда – проект № 15-12-30010.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:.

- 1. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 254с.
- 2. G.Gremaud // Mat.Sci.Forum. 2001. 178. P. 366-368.
- 3. Chaim R., Hefetz M. // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 3057-3064.
- 4. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Нарыкова М.В. и др. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 58-63.
- 5. Кардашев Б.К., Плаксин О.А., Степанов В.А., Чернов В.М. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1409.
- Москаленко В.А., Бетехтин В.И, Кардашев Б.К. и др.//ФТТ. 2014. Т.56. Вып.8. С.1539-1545.
- 7. Кардашев Б.К., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. и др. // ЖТФ. 2017. Т.87. Вып.9. С.1362-1366.
- 8. Кардашев Б.К., Бетехтин В.И. Нарыкова М.В. // ЖТФ. 2015. Т.85. Вып.12. С.94-106.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ УМИФЕНОВИРА С ГИДРОКСИПРОПИЛ-В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

RESEARCH A COMPLEX OF INCLUSION OF UMIFENOVIR WITH HYDROXYPROPYL-B-CYCLODEXTRIN DIFFERENT METHODS

Новикова А.А.¹, Хайсова К.А.¹, Тюкова В.С.^{1,2}, Кедик С.А^{1,2} Novikova A.A, Khaysova K.A, Tyukova V.S.¹², Kedik S.A.¹² *1 - Россия, Московский технологический университет (МИТХТ),*

2 - Россия, ЗАО «Институт фармацевтических технологий»

annan29@mail.ru, krisha1073@yandex.ru

Аннотация: В ходе данной работы был получен комплекс включения умифеновира с гидроксипропилβ-циклодекстрином и исследован спектральным и термоаналитическим методами. По отсутствию характерных эндотермических пиков методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термограмме испытуемого образца подтверждено образование комплекса включения. Состав полученного комплекса по характерным сигналам исходных компонентов определен с помощью ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Abstract: During this work a complex of inclusion of umifenovir with hydroxypropyl-β-cyclodextrin was received and researched due to spectral and thermoanalytical methods. For lack of characteristic endothermic peaks on the thermogram of our test sample by the method of differential scanning calorimetry formation of complex of inclusion was confirmed. The composition of obtained complex was identified by characteristic signals of original components using ¹H-NMR-spectroscopy.

Циклодекстрины (ЦД)-природные циклические олигосахариды, которые занимают важное место среди веществ, способных вступить в качестве хозяина комплекса типа «хозяин-гость». Этим свойством ЦД обладают благодаря своему строению: их молекулы имеют гидрофильную внешнюю поверхность и сквозную гидрофобную полость, по своим размерам сопоставимую с величиной многих органических и неорганических соединений. ЦД связывают молекулу «гостя» главным образом путем, так называемых, гидрофобных взаимодействий. Семейство ЦД включает в себя три основных продукта: α, β, γ-ЦД, макрокольца которых состоят из шести, семи, восьми остатков глюкопиранозы соответственно, связанных между собой 1,4гликозидной связью. Геометрически молекулы ЦД имеют форму усеченного конуса(тора), полого внутри, в котором по окружности нижнего основания расположены 6-8 первичных ОН-групп, а по окружности верхнего основания-12-16 вторичных гидроксильных групп. Необходимо отметить, что β -ЦД, обладающий наиболее выраженными комплексообразующими свойствами, имеет относительно низкую растворимость как в воде(1,55 г/100мл при 20 градусах; 10,1- α-ЦД, 23,2-у-ЦД), так и в органических растворителях, что ограничивает его использование в фармацевтических составах. Для устранения указанного недостатка это вещество подвергают разнообразным химическим модификациям. Циклодекстрины обладают способность солюбилизировать и стабилизировать вещества, в связи с чем в роли «гостя» в комплексе выступает умифеновир. Умифеновир-этиловый эфир 6-бром-5-гидрокси-1-метил-4-диметиламинометил-2фенилтиометилиндол-3-карбоновой кислоты (в виде гидрохлорида моногидрата) представляет собой практически нерастворимое в воде соединение. Умифеновир обладает вирусингибирующим действием, которое выражается в его способности предотвращать слияние геммаглютининовой оболочки вируса с клеточными мембранами. Включение различных веществ в структуру циклодекстринов приводит лишь к незначительным деформациям молекулы, в то время как само включаемое вещество в результате взаимодействия существенно изменяется по своим физическим и химическим свойствам.

В качестве объектов исследования использовали гидроксипропил-β-циклодекстрин с молекулярной массой 1596 Да (Китай) и степенью замещения 0.6 и умифеновир с молекулярной массой 477,4 Да (Китай). В

качестве образца сравнения использовалась физическая смесь исходных компонентов, взятых в том же мольном соотношении, что и для получения комплекса включения, растиралась в ступке до однородной массы.

Комплекс включения получали следующим методом: в коническую колбу загружали точную навеску умифеновира (0,4773 г; 1 моль) и гидроксипропил-β-циклодекстрина (3,1905 г; 2 моль), добавляли этиловый спирт и нагревали при непрерывном перемешивании, обеспечив эффективное конденсирование паров и возврата конденсата в реакционную массу с помощью обратного холодильника. После полного растворения исходных компонентов смесь фильтровали через целлюлозный мембранный фильтр и упаривали органический растворитель на роторном испарителе.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждено образование комплекса включения. В заранее взвешенный вместе с перфорированной крышкой пустой алюминиевый тигель помещали около 10,0 мг исследуемого образца и запрессовывали. Подготовленные к измерению тигель-эталон (пустой тигель) и тигель с исследуемым образцом помещали в измерительную камеру и проводили измерения. Термограммы ДСК получали в диапазоне температур от 45 до 130 град. С на дифференциальном сканирующем калориметре "DSC204 F1 Phoenix" фирмы "NETZSCH" (Германия) в потоке аргона со скоростью охлаждения 10 град. С/мин. Обработку термограмм проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Подлинность образования комплекса включения по наличию сигналов умифеновира в растворимом продукте доказывали методом ¹H-ЯМР спектроскопии. Спектры растворов полученного продукта комплекса включения умифеновира с гидроксипропил-β-циклодекстрином, а также исходного умифеновира в DMSO-d6 регистрировали на спектрометре Avance Bruker DPX-300 при 40 град. С с рабочей частотой на протонах 300 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали натриевую соль 3-триметилсилил-1-

пропансульфокислоты (DSS). Поскольку на интегральную интенсивность влияют релаксационные эффекты, задержка между импульсами по правилу 5T1 составляла 15 с.

Ha рисунке представлены термограммы 1 физической смеси (1), комплекса включения (2) и умифеновира (3).На термограммах (1) и (2) наблюдаются широкие эндотермические пики с минимумом при 70 град. С , характерные для гидроксипропил-Вциклодекстрина, на термограммах (1) и (3) также наблюдаются эндотермические пики с минимумом при температуре выше 100 град. С, характерные для умифеновира. Поскольку на термограмме (2) комплекса включения отсутствует эндотермический ПИК С минимумом при температуре выше 100 град. С. то можно предположить, что умифеновир полностью включился во внутреннюю полость гидроксипропил-β-циклодекстрина.

На рисунке 2 представлены спектры 1H-ЯМР растворов полученного продукта комплекса включения умифеновира с гидроксипропил-β-циклодекстрином (A), а также исходного умифеновира (B) в DMSO-d6. На 1H-ЯМР спектре (A) комплекса включения умифеновира с гидроксипропил-β-циклодекстрином можно заметить сигналы, характерные для умифеновира и гидроксипропил-β-циклодекстрина, что подтверждает



Рис. 1. Термограммы физической смеси (1), комплекса включения (2) и умифеновира (3), полученные в одинаковых условиях

состав комплекса включения. При этом не наблюдается дополнительных сигналов, из чего можно предположить, что какое-либо химическое взаимодействие между исходными компонентами отсутствует.



Рис. 2. Спектры ¹Н-ЯМР растворов полученного продукта комплекса включения умифеновира с гидроксипропил-в -циклодекстрином, а также исходного умифеновира в DMSO-d6

Таким образом, описанным выше методом получен комплекс включения умифеновира с гидроксипропил-β-циклодекстрином и подтверждено его образование по отсутствию характерных эндотермических пиков методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Так же показан состав комплекса включения по характерным сигналам исходных компонентов с помощью ¹Н-ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Иванова Л.А., Войно Л.И., Шипарева Д.Г. Циклодекстрины и комплексы включения на их основе.-М: МГУПП.
- 2. Федорова П.Ю., Андресон Р.К., Алехин Е.К., Усанов Н.Г. Природные циклические олигосахаридыциклодекстрины, в системе доставки лекарств.-Уфа: БГМУ, 2011.
- 3. Воробьев А.Н., Овчаров М.В., Потанина О.Г., Абрамович Р.А «Разработка и фармакокинетические исследования детской лекарственной формы суппозиев с арбидолом»//Российский медикобиологический вестник имени академика И.П. Павлова//Выпуск № 3 / 2012

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ FE-NI-CO-CU

PHASE EQUILIBRIA INVESTIGATION OF THE FE-NI-CO-CU SYSTEM AT THE HIGH TEMPERATURE RANGE

Новожилова О.С., Синёва С. И., Илатовская М. О., Старых Р. В. Novozhilova O., Sinyova S., Ilatovskaya M., Starykh R. *Россия, Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,*

olya-novozhilova@inbox.ru

Данная работа посвящена изучению высокотемпературных превращений и построению проекций поверхностей ликвидуса и солидуса четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Co-Cu с использованием экспериментальных методов, а именно дифференциального термического анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Отдельное внимание посвящено детальному изучению области твердофазного расслаивания. Полученные результаты представляют собой проекции поверхностей ликвидуса и солидуса четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Co-Cu, изображенных в виде серии сечений с постоянным содержанием железа. На проекциях поверхности солидуса установлены границы областей твердофазного расслаивания.

This work is devoted to the study of high-temperature phase equilibria and construction of liquidus and solidus surface projection of the quaternary Fe-Ni-Co-Cu system with the use of experimental methods, in particular, differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy and electron probe microanalysis (SEM-EPMA). The special attention is focused on study of miscibility gap in solid state. Obtained results are liquidus and solidus surface projections of quaternary Fe-Ni-Co-Cu system, shown as the set of sections with constant composition of iron. The boundaries of solid state miscibility gap are defined.

Сплавы системы Fe-Ni-Co-Cu, сочетающие немагнитную матрицу и магнитные включения, могут обладать комплексом уникальных магнитных характеристик. Такие материалы могут найти широкое применение в качестве сенсоров магнитного поля, оригинальных датчиков перемещений и напряжений, новых типов сверхупругих композитов. Магнитные свойства сплавов тесно связаны с их структурой и способом получения, в частности, с условиями термической обработки. Сплавы системы Fe-Ni-Co-Cu характеризуются обширной областью твердофазного расслаивания, границы которой изменяются с изменением температуры. Установлению границ области твердофазного расслаивания при температурах солидуса, а также построению проекций ликвидуса и солидуса указанной четырехкомпонентной системы посвящено настоящее исследование.

Наличие области твердофазного расслаивания в системе Fe-Ni-Co-Cu показали анализ и исследование граничных трехкомпонентных систем. Структура составов, находящихся в указанной области, сочетает магнитную матрицу на основе твердого раствора Fe-Ni-Co-Cu и немагнитные включения на основе меди. Если для трехкомпонентных граничных систем границы и температуры области твердофазного расслаивания установлены [1-4], то для четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-Co подобная информация отсутствует. Кроме того, для обсуждаемой системы ранее не исследованы фазовые превращения при высоких температурах, в частности, отсутствует информация о проекциях поверхности ликвидуса и солидуса.

Для исследования, были выбраны составы системы Fe-Ni-Cu-Co, лежащие в узлах сетки на концентрационном треугольнике Гиббса. При этом содержание одного из компонентов оставалось постоянным для каждого отдельного сечения (в нашем случае сечения с Fe=10-20-30-40-50-60-70% масс), остальные компоненты рассчитывали с шагом изменения состава по каждому компоненту 10% масс. Таким образом, выбранные составы охватывают всю область исследуемой системы Fe-Ni-Co-Cu. Всего для исследования было выбрано 84 состава. Синтез экспериментальных образцов осуществлялся из чистых металлов общей массой 500 мг. Механическую смесь металлов в заданном соотношении (исходя из рассчитанного состава системы) помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали до остаточного давления

Р_{ост}=10⁻² атм., нагревали для удаления органических веществ и запаивали под вакуумом. Запаянные ампулы помещали в индукционную печь и нагревали до температуры на 50-100°С выше предполагаемой температуры ликвидуса образцов. Затем образцы выдерживали в течение часа при этой температуре для полного расплавления и выравнивания состава по всему объему. Далее ампулу с расплавом закаляли в воду для получения мелкозернистой, квазиравновесной структуры. Полученные заготовки прокатывались в ленту для удобства измельчения и дальнейшего исследования методами ДТА и РЭМ-РСМА.

Характеристические температуры солидуса и ликвидуса определялись с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). Для проведения термоаналитических экспериментов использовалась установка SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750 производства компании SETARAM (Франция).

Границы области твердофазного расслаивания и составы равновесных фаз определялись с применением методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Строение и фазовый состав образцов анализировались с использованием растрового электронного микроскопа Tescan TS 5130MM (Чехия) с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK)

Экспериментальные составы с полученными температурами, а также температуры составов на граничных трехкомпонентных системах являлись ключевыми точками при математической обработке имеющихся данных. В первую очередь, математическая обработка использовалась для корректной визуализации характера изменения температур ликвидуса или солидуса в виде изотерм.

На рисунке 1а в качестве примера полученных результатов приведена проекция поверхности ликвидуса системы Fe-Ni-Cu-Co с содержанием железа 30%Fe масс. Показано, что изотермы имеют параболическую форму, температуры плавно увеличиваются от стороны Cu-Ni к стороне Ni-Co. Температуры ликвидуса изотерм меняются в диапазоне 1340-1470



Рис. 1а. проекция поверхности ликвидуса системы Fe-Ni-Cu-Co с содержанием железа 30%Fe масс.



Рис. 16. проекция поверхности солидуса системы Fe-Ni-Cu-Co с содержанием железа 50%Fe масс

На рисунке 16 приведена проекция поверхности солидуса системы Fe-Ni-Cu-Co с содержанием железа 50% Fe масс. Показано, что на рисунке существуют две фазовые области: четырехкомпонентный твердый раствор и область твердофазного расслаивания, где в равновесии твердый раствор на основе меди и твердый раствор Fe-Ni-Co-Cu.

Схожий вид имеют сечения четырехкомпонентной системы с другим содержанием железа. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 17-08-00875 и 16-03-00987.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. 1.M.O. Ilatovskaya, R.V. Starykh, S.I. Sineva «Liquidus and Solidus Surfaces in the Quaternary Fe-Cu-Co-S System: Part II: The Ternary Fe-Cu-Co System» //Metallurgical and materials transactions B, 243-249 (2015)
- 2. Р.В.Старых, В.П.Воробьева, С.И.Синёва, М.О.Илатовская, К.М.Фалин, О.Д.Харланова «Исследование закономерностей кристаллизации и построение 3-D модели диаграммы фазовых равновесий системы Fe-Ni-Co» // Сборник трудов конференции «Advanced metal materials and technologies (CMMT'15)» (2015) 1356-1371
- 3. 3.С.И.Синёва, Р.В.Старых, М.В.Фроленкова, С.Б.Захряпин «Исследование поверхностей ликвидуса и солидуса четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S.Построение диаграммы плавкости трехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu» // Металлы №3 (2009) 99-106
- 4.R. V. Starykh, S. I. Sineva «Study of the Liquidus and Solidus Surfaces of the Quaternary Fe-Ni-Cu-S System: V. Refinement and Addition of the Data on the Ternary Fe-Ni-S and Fe-Ni-Cu Phase Diagrams» // Russian metallurgy (Metally) Vol. 2012 No. 3 189-194

РАСЧЁТ ПЛОСКИХ СТЕРЖНЕВЫХ КОНСТРУКЦИЙ С УЧЁТОМ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ ANALYSIS OF FLAT ROD CONSTRUCTIONS WITH THE ACCOUNT OF GEOMETRIC NONLINEARITY

Печерских А.М.

Pecherskikh A.M.

Россия, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», prom140@yandex.ru

Целью работы является получение нелинейных компонентов матрицы жесткости для плоского стержня. Результаты, представленные в данной работе, получены впервые. Разработан алгоритм и составлена программа получения нелинейных компонентов матрицы жесткости плоского стержня при изгибе. Программа внедрена в вычислительный комплекс «ПРИНС». В составе ВК «ПРИНС» разработанная программа протестирована на примере расчета консольной балки, для которой известно теоретическое решение. Результаты тестирования подтвердили достоверность проделанных выводов.

The aim of the work is to obtain nonlinear components of the stiffness matrix for a flat rod. The results presented in this paper were obtained for the first time. Algorithms for obtaining non-linear components of the stiffness matrix of a flat rod during bending are developed, a program is developed and implemented in the computational complex "PRINS". As part of "PRINS", the program was tested using the example of calculating a cantilever beam, for which a theoretical solution is known. The results of the testing confirmed the reliability of the conclusions drawn.

В данной работе рассматривается расчет балок с учетом геометрической нелинейности по методике, предложенной в работе [1]. Согласно этой методике расчет геометрически нелинейных конструкций ведется шагово-итерационным методом с использованием уравнения $\left[K + K_{\sigma} + K_{nl_1} + K_{nl_2}\right]_i \{\delta\}_j = \{\Delta P\}_j$,

где K - линейная часть матрицы жесткости, K_{σ} - матрица жесткости, зависящая от начальных напряжений, K_{nl_1} и K_{nl_2} - нелинейные части матрицы жесткости, зависящие от перемещений, { Δ P} и { δ } - приращения узловых нагрузок и перемещений.

(1)

Уравнение (1) решается итерационным способом дополнительной нагрузки, что равносильно применению модифицированного метода Ньютона-Рафсона. При этом уравнение (1) записывается в виде

 $[K + K_{\sigma}]_{j} \{\delta\}_{j}^{(i)} = \{\Delta P\}_{j} - [K_{nl_{1}} + K_{nl_{2}}]_{i}^{(i-1)} \{\delta\}_{j}^{(i-1)}$, (2) где j- номер шага нагружения, i- номер

итерации на данном шаге.

Методика вычисления матриц К и К_с хорошо известна (см., например, [1]). Общие формулы для вычисления нелинейных компонентов K_{nl_1} и K_{nl_2} матрицы жесткости получены в работе [1]. Они записываются в виде:

$$\begin{bmatrix} K_{nl_i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{K}_{nl_i} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} K_{nl_i}^d \end{bmatrix}, \quad i = 1, 2,$$

$$\begin{bmatrix} \tilde{K}_{nl_1} \end{bmatrix} = \int \begin{bmatrix} B \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \end{bmatrix} dv + \int \begin{bmatrix} B_1 \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B \end{bmatrix} dv;$$
(3)

$$\begin{bmatrix} \tilde{K}_{nl_2} \end{bmatrix} = \int_{V} \begin{bmatrix} B_1 \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \end{bmatrix} dv.$$
(4)

$$\left[K_{nl_{i}}^{d}\right] = 0.5 \left[\left\{q'\right\}^{T} \frac{\partial}{\partial q'_{j}} \left[\tilde{K}_{nl_{i}}\right]\right] \quad i = 1, 2.$$
(5)

В формулах (4) В и В, есть матрицы, связывающие линейные и нелинейные компоненты деформаций с узловыми перемещениями δ, соответственно. Найдем эти матрицы.

Выразим перемещения внутренних точек балки через узловые перемещения. Для этого зададим функции аппроксимирующие перемещений точек, лежащих на ОСИ балки, В виде: $\overline{u} = a_1 + a_2 x; \quad \overline{v} = a_3 + a_4 x + a_5 x^2 + a_6 x^3.$ (6)

Перемещения произвольной точки, лежащей на расстоянии у от нейтрального слоя, вдоль оси х (см рис.1.) равны: $u = \overline{u} - y \frac{dv}{dx} = a_1 + a_2 x - y(a_4 + 2a_5 x + 3a_6 x^2).$ (7)



Рис.1. Перемещения в балке.

Используя соотношения нелинейной теории упругости, находим деформации.

Осевые линейные деформации определяются формулой $\vec{\gamma}'_{xx} = \vec{\varepsilon}'_{xx} = \frac{du}{dx}$. (8)

Дифференцируя формулу (7), получаем:

$$\overline{\gamma}'_{xx} = a_2 - y(2a_5 + 6a_6x).$$
 (9)

В матричном виде:

$$\gamma'_{xx} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & -2y & -6xy \end{bmatrix} \{a\} = \begin{bmatrix} \overline{B} \end{bmatrix} \{a\},$$
 (10)

$$\begin{bmatrix} \overline{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & -2y & -6xy \end{bmatrix}$$
(11)

Нелинейные деформации определяются формулой $\gamma''_{xx} = 0,5 \left(\frac{du}{dx}\right)^2$. Получаем:

$$\gamma_{xx}'' = 0.5 \left[\left(a_2 - 2a_5 y - 6a_6 xy \right)^2 \right] =$$

$$= 0.5 \left[a_2 \left(a_2 - 4a_5 y - 12_6 xy \right) + a_5 \left(4a_5 y^2 + 24a_6 xy^2 \right) + a_6 \left(36a_6 x^2 y^2 \right) \right].$$
(12)

В матричном виде:

$$\gamma_{xx}'' = 0.5 \lfloor b_1 \quad b_2 \quad b_3 \quad b_4 \quad b_5 \quad b_6 \rfloor \{a\} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$= \overline{B_1} = \left[\overline{B_1}\right] \{a\},$$

$$\begin{bmatrix} \overline{B}_1 \end{bmatrix} = 0.5 \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_5 & b_6 \end{bmatrix}.$$
(14)

На основании (12) находим коэффициенты матрицы $\left| \ \overline{B_1} \ \right|$

$$b_1 = 0; \ b_2 = a_2 - 4a_5y - 12_6xy; \ b_3 = 0; \ b_4 = 0;$$

$$b_5 = 4a_5y^2 + 24a_6xy^2; \ b_6 = 36a_6x^2y^2.$$
 (15)

Связь между обобщенными $\{a\}$ и физическими $\{\delta\}$ перемещениями устанавливается в виде

$$\{a\} = \left[A^{-1}\right]\{\delta\} \tag{16}$$

где $\begin{bmatrix} A^{-1} \end{bmatrix}$ - числовая матрица, $\{\delta\} = \begin{bmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 & \delta_4 & \delta_5 & \delta_6 \end{bmatrix}^T$ - вектор узловых перемещений (см. рис.2).



Рис.2. Узловые силы и перемещения конечного элемента балки.

С учетом (16) формулы (10) и (13) принимают вид:

$$\gamma'_{xx} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & -2y & -6xy \end{bmatrix} \{a\} = \begin{bmatrix} \overline{B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{-1} \end{bmatrix} \{\delta\};$$
(17)

$$\gamma_{xx}'' = 0.5 \lfloor b_1 \quad b_2 \quad b_3 \quad b_4 \quad b_5 \quad b_6 \rfloor \{a\} = \left[\overline{B_1}\right] \left[A^{-1}\right] \{\delta\}.$$
⁽¹⁸⁾

Таким образом, матрицы, связывающие деформации с узловыми перемещениями, равны:

$$\begin{bmatrix} B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{-1} \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{B_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{-1} \end{bmatrix}.$$
(19)

С учетом полученных соотношений нелинейные компоненты матрицы жесткости находятся по формулам (3) - (5), при этом все интегралы вычисляются аналитически.

Для решения поставленной задачи составлена компьютерная программа, внедренная в вычислительный комплекс ПРИНС [1]. Для проверки достоверности получаемых с помощью программы результатов была рассчитана консольная балка (рис. 3), нагруженная на свободном конце сосредоточенным моментом.



Рис.3. Консольная балка.

Для консольной балки, нагруженной сосредоточенным моментом на свободном конце, имеется аналитическое решение. Оно находится непосредственно из выражения для кривизны балки при изгибе, имеющего вид $\frac{1}{\rho} = \frac{M}{EI}$. Перемещения точки, лежащей на оси балки с координатой х, определяются
формулами:

$$v = \rho \left[1 - \cos(\frac{x}{\rho}) \right]; \quad u = \rho \left[\frac{x}{\rho} - \sin(\frac{x}{\rho}) \right]. \tag{21}$$

По программе ПРИНС балка рассчитывалась при следующих исходных данных: длина l = 1 м; модуль упругости $E = 2 \times 10^8$ КПа; поперечное сечение балки принималось в виде прямоугольника с высотой h = 2 см и шириной b = 5 см; сосредоточенный момент m = 1,28 кНм;

Таблица 1

Перемещение	МКЭ (ПРИНС)	Теория	Расхождение
<i>и</i> (см)	0,597	0,620	3,72%
<i>v</i> (см)	9,59	9,57	0,209%

Как видно из табл.1, разработанная методика и составленная на ее основе программа обеспечивают высокую точность результатов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Агапов В.П. Метод конечных элементов в статике, динамике и устойчивости конструкций. – М.: Изд. АСВ, 2005. – 248 с.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ THERMOGRAPHIC STUDY OF HIGH-PURITY TELLURITE GLASSES

А.Д. Плехович^{1,2}, К.В. Балуева¹, С.Е.Моторин^{1,2}, В.В. Дорофеев^{1,2}, А.М. Кутьин¹

A.D. Plekhovich^{1,2}, K.V. Balueva¹, S.E. Motorin^{1,2}, V.V. Dorofeev^{1,2}, A.M. Kuťin¹

1- Russia, G.G.Devyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod.

2- Russia, Center of Laser Technology and Material Science, Moscow.

plehovich@gmail.com

Исследованы калорические и объемные свойства цинк-теллуритных стёкол состава (86 - x)TeO₂ - xZnO-4La₂O₃-10Na₂O, где x = 10, 12, 12.5, 17 и 20 % (мол.). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены теплоёмкость и характеристики фазовых и физических превращений. Дилатометрическим методом измерен коэффициент термического расширения. Рассчитана температурная зависимость плотности и KTP. Обработка данных и расчет термодинамических функций выполнен с использованием модельно-статистического подхода, позволяющего экстраполировать полученные данные в низкотемпературную область. Применение параметрического подобия даёт возможность также прогнозировать свойства для неисследованных составов данной серии стёкол. Для стекла 73.5TeO₂-12.5ZnO-4La₂O₃-10Na₂O измерена теплопроводность в диапазоне температур 298.15 ÷ 570 К и с учетом данных о теплоемкости и плотности установлен характер её температурной зависимости.

The caloric and volumetric properties of zinc-tellurite glasses of (86-x)TeO₂-xZnO-4La₂O₃-10Na₂O composition, where x = 10, 12, 12.5, 17 and 20% (mol.) are investigated. The heat capacity and characteristics of phase and physical transformations were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) method. The coefficient of thermal expansion was measured by the dilatometric analysis. The temperature dependence of the density and thermal expansion coefficient was calculated. Data processing and calculation of thermodynamic functions were performed using the model-statistical approach, which allows to extrapolate the obtained data to the low-temperature region. Application of the parametric similarity gives also the possibility to predict the properties for the unexplored compositions within this series of glasses. The thermal conductivity of glass

73.5TeO₂-12.5ZnO-4La₂O₃-10Na₂O was measured in the temperature range of 298.15 ÷ 570 K and the character of its temperature dependence was established taking into account the data on heat capacity and density.

Tellurite glasses are inorganic glasses with unique physicochemical and optical properties, such as high refractive index (n_d > 2), wide transmission window (0.35-5.0 µm) from ultraviolet to mid-IR and significant optical non-linearity. They also possess sufficient crystallization and chemical stability, high solubility of rare-earth elements.

The aim of study of thermophysical and thermodynamic properties in this work is predicting the optimal synthesis conditions and assessing the chemical stability of the investigated glass, which is the medium for doping with ions of rare-earth elements. The heat capacity of the glasses within the series in vitreous, supercooled liquid and liquid states and the glass transition characteristics of the system were studied by the ratio method and in the thermo-modulated mode (TM-DSC) (Fig. 1, 2) at a heating rate of 2.5, 5 and 10 K / min by the differential scanning calorimeter Netzsch DSC 404 F1 Pegasus.

For the most stable to crystallization glass composition 73.5TeO_2 -12.5ZnO- $4\text{La}_2\text{O}_3$ - $10\text{Na}_2\text{O}$ the coefficient of thermal expansion ($\alpha = 18.2 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) was measured inside a horizontal quartz dilatometer. The hydrostatic weighing method and the bottle method have applied to measure the density ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 5.20 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{74^\circ\text{C}} = 5.18 \text{ g/cm}^3$).

The obtained data on the heat capacity for glasses and their melts were processed by a model-statistical technique with a description of the glassy state and a complete set of standard thermodynamic functions was calculated. The model parameters found by the nonlinear regression method allowed to extrapolate the heat capacity to the low-temperature region, as well as to calculate the temperature dependences of the density and CTE.

For 73.5TeO₂-12.5ZnO-4La₂O₃-10Na₂O glass the temperature dependence of the thermal conductivity was determined in the temperature range of 298.15 ÷ 505 K. The thermal conductivity was measured using the KIT-VM (CB "Teplofon") device at room temperature and by means of previously developed DSC technique in the range of 430 ÷ 505 K. The results of the thermal conductivity measurements were processed using the fundamental relationships which determine its correlations with the density, heat capacity and phonon diffusion coefficient.



Fig. 1 Temperature modulation and its parameters for the example of glass $(TeO_2)_{0,735}(ZnO)_{0,125}(La_2O_3)_{0,04}(Na_2O)_{0,1}$



Fig. 2 The total heat capacity and its reversible and non-reversible components based on the results of instrumentation of the TMDSK signal on the example of glass $(TeO_2)_{0,735}(ZnO)_{0,125}(La_2O_3)_{0,04}(Na_2O)_{0,1}$

Thus, the heat capacity of the zinc-tellurite glasses series in vitreous, supercooled liquid and liquid states and the glass transition characteristics were obtained. Standard thermodynamic functions were calculated. The temperature dependences of the volumetric properties of 73.5TeO₂-12.5ZnO-4La₂O₃-10Na₂O glass were studied. The behavior of the temperature dependence of the thermal conductivity was established on the basis of its relationship with the heat capacity, density, and phonon diffusion coefficient, that makes it possible to extrapolate the dependence to unexplored temperature regions.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 17-12-01324).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ И ИХ COOTHOШЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ТЕРМИТНЫХ СПЛАВОВ INFLUENCE THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE INITIAL COMPONENTS OF EXOTHERMAL MIXTURES AND THEIR RELATIONS ON THE PROPERTIES OF THE RECEIVED THERMIT ALLOYS

Предеин В.В., Комаров О.Н., Жилин С.Г., Абашкин Е.Е.

Predein W, Komarov ON, Zhilin SG, Abashkin EE

Российская Федерация, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, mail@imim.ru

При получении сплавов методом алюмотермии в лабораторных условиях используют, преимущественно, химически чистые компоненты: оксиды железа и алюминий. В производственных условиях используют промышленные отходы с высоким содержанием примесей: порошок окалины и стружку алюминиевых сплавов. Основные примеси в таких материалах: марганец, кремний, хром, никель, медь. В процессе термитного переплава примеси переходят в железоуглеродистый расплав. Насыщение получаемых сплавов примесями зависит от соотношения окалины и алюминиевого сплава. При определенном содержании восстановителя в термитных смесях возможно получение железоуглеродистых сплавов с суммарным содержанием примесей не более 0,74%.

In the production of alloys by the alumothermy method in laboratory conditions, mainly chemically pure components are used: iron oxides and aluminum. In production conditions are used waste with a high impurity level: powder scale and chips of aluminum alloys. The main impurities in such materials: manganese, silicon,

chromium, nickel, copper. In the process of thermal remelting, the impurities pass into the iron-carbon melt. The saturation of the resulting alloys with impurities depends on the ratio of scale and aluminum alloy. At a certain content of the reducing agent in thermite mixtures, it is possible to produce iron-carbon alloys with a total impurity content of not more than 0.74%.

Снижение себестоимости получаемых литых заготовок в настоящее время видится в разработке новых и усовершенствовании известных технологий литья на каждом этапе технологического процесса. Наиболее перспективными технологиями можно считать технологии, использующие метод алюмотермии [1, 2]. Данные технологии обладают рядом таких несомненных преимуществ в сравнении с традиционными методами литья, как: исключение из технологического цикла печей для получения расплава; получение изделий целиком из металла, образующегося в результате экзотермической реакции; снижение использования традиционных шихтовых материалов; возможность получения металлопродукции вне специализированных подразделений; переработка металлоотходов машиностроительных предприятий; сокращение площадей, используемых для складирования отходов производства; сокращение времени получения металлоизделий.

Свойства получаемых сплавов и литых изделий методом алюмотермии зависят от многих факторов, в частности, от химического состава исходных компонентов и их соотношения. В процессе экзотермической реакции происходит переход химических элементов из исходных компонентов шихты в продукты реакции. При использовании одинаковых исходных компонентов шихтовых материалов, варьированием их соотношений в смесях и условиями протекания окислительно-восстановительных реакций возможно получение принципиально различных по свойствам и назначению железоуглеродистых сплавов, в том числе, без корректирующих добавок для доведения по химическому составу сортовым маркам сталей по ГОСТ (например A4, сталь 3311и др.) [3].

Использованием в экспериментальных смесях оксидов железа и восстановителей с высоким содержанием примесных элементов (Mn, Si, Ni, Cu и т.д.) обусловлено наличие химических элементов в железоуглеродистых сплавах не только за счет энергетических параметров реакций, но и за счет их взаимного влияния. При этом образуются одни и распадаются другие соединения. Элементы распределяются между шлаковой, газовой и металлической фазами в соответствии с их свойствами. Распределение элементов между образующимися продуктами реакции существенно отличаются от традиционных процессов плавки и разливки стали [4]. Высокие температуры экспериментальных процессов вносят существенные коррективы в условия протекания основных (оксиды железа с восстановителем) и смежных (примесные элементы с восстановителем) реакций. Усвоение элементов термитным металлом зависит от состава шихты и параметров реакции. Установлено, что в интервале 15-25% содержания восстановителя в термитной композиции происходят наиболее существенные изменения химического состава экспериментальных сплавов. В указанном диапазоне происходит интенсивное изменение усвоения большинства примесных элементов (кремний, марганец, хром, углерод), в том числе интенсивно возрастает остаточное содержание алюминия.

Химический состав получаемых экспериментальных сплавов и условия кристаллизации расплавов влияют на образование структур и физико-механические свойства литых заготовок. Для большинства исследуемых образцов сплавов, полученных алюмотермией, при их исследовании на разрыв характерно превышение значений пределов прочности, установленных в ГОСТ. Параметры твердости также имеют повышенные показатели. Относительное удлинение экспериментальных образцов сплавов ниже, чем у металлов полученных традиционным способом и прошедших термообработку. Связано это с большими внутренними напряжениями в литых заготовках, наличие которых обусловлено высокими скоростями кристаллизации металла в углеродной форме. Большинство образцов имеют излом, характеризующийся как кристаллический, с хрупким разрушением. Так называемая площадка текучести на диаграмме растяжения большинства образцов отсутствует, что соответствует средне- и высокоуглеродистым сталям, а также сталям, прошедшим специальную термообработку, полученным традиционными способами. Для приготовления составов термитных смесей использовалась стружка алюминиевого сплава фракции 0,2-1,5 мм с химическим составом: Al = 98,627%; Mn = 0,019%; Si = 0,855%; Cr = 0,016%; Ni = 0,004%; Cu = 0,018%; Fe = 0,462 % и порошок железной окалины фракции 0,2-1,5 мм с химическим составом: C = 0,150%; Mn = 1,188%; Si = 2,960%; S = 0,030%; P = 0,030%; Fe = 71,500%; Al = 0,697%; Ni = 0,188%; Cr =0,173%; Cu = 0,444%; O₂ = 22,639%.

Экзотермические реакции проводили в огнеупорных тиглях, выполненных из боя графитированных электродов марки ЭГ15 по ТУ 14-139-177-2003, применяемых для плавки стали в электродуговых печах. Плотность огнеупорного материала 1700 кг/м³. Объем рабочего пространства тигля 0,000572 м³, толщина стенки 0,01м. Масса тигля составляла 0,71 кг. Объем рабочего пространства соответствовал засыпке смеси с минимальной насыпной плотностью массой 1 кг необходимой для получения образца требуемого размера. Тигель после засыпки смеси накрывали крышкой с отверстием для выхода газов диаметром 20 мм. Внутренний диаметр тигля равен высоте его рабочего пространства, которая составляет 0,09 м. В дне тигля устанавливалась специальная одноразовая вставка с отверстием 0,006 м для стабилизации скорости разливки расплава. Смеси перед инициацией реакции не подвергались дополнительному уплотнению. Отверстие для слива металла закрыто диском-стопором диаметра 0,05 м и толщиной 0,005 м из графита указанной марки.

После прохождения реакции и выдержки расплава в тигле в течение 10 секунд для обеспечения разделения металла и шлака стопор выбивается и форма для экспериментальных образцов заполняется металлом. Форма для получения образцов представляет собой цилиндр из графита марки ЭГ15 с глухим дном, внутренним диаметром 0,03 м, толщиной стенки 0,03 м и высотой 0,15м.

В таблице 1 представлен химический состав получаемых железоуглеродистых сплавов полученных при варьировании соотношения окислов железа и восстановителя.

Анализ табличных данных показал, что содержание алюминия в термитных композициях оказывает доминирующее влияние на выход термитного металла, а также на его химический состав и свойства. Согласно стандартных свободных энергий образований оксидов из примесных элементов, в первую очередь, при экзотермическом процессе будет восстановляться медь. Далее, по очереди, никель, железо, марганец, хром, кремний, в соответствии с концентрацией этих элементов в исходных материалах [5].

Таблица 1.

N⁰	Элемент	Количество вводимого в шихту восстановителя, %								
п/п		15	20	21	22	23	24	25	30	
	Восстановитель №1									
1.	Углерод	0,150	0,25	1,340	1,990	1,850	1,580	1,470	0,910	
2.	Марганец	0,020	0,060	0,080	0,230	0,720	0,820	0,860	0,920	
3.	Кремний	0,060	0,060	0,050	0,260	0,610	0,750	0,710	0,670	
4.	Cepa	0,014	0,013	0,025	0,017	0,016	0,028	0,016	0,021	
5.	Фосфор	0,018	0,015	0,020	0,021	0,023	0,022	0,022	0,025	
6.	Хром	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070	0,070	0,070	
7.	Никель	0,170	0,120	0,120	0,100	0,110	0,100	0,110	0,110	
8.	Медь	0,280	0,200	0,170	0,140	0,140	0,150	0,190	0,200	
9.	Алюминий	0,009	0,012	0,011	0,078	1,480	3,090	4,130	7,040	
10.	Железо	99,259	99,240	98,144	97,114	94,991	93,390	92,422	90,034	

Химический состав сплавов полученных из термитных смесей с использованием восстановителя в количестве 15-30%

Это обстоятельство характерно и при недостаточном для восстановления всех окислов, содержащихся в исходных компонентах, количестве восстановителя в смесях. При этом медь и никель будут иметь фактически одинаковые коэффициенты усвоения их сплавом во всем диапазоне содержания восстановителя в сплавах и снижаться с 15% до 22% содержания восстановителя за счет увеличения восстановленного железа и разбавления им их концентраций.

Установлено, что чем выше содержание алюминия в термитных композициях, тем выше его остаточное содержание в экспериментальных сплавах. Низкое содержание остаточного алюминия в термитном расплаве, при содержании его в термитной смеси до 22% объясняется тем, что он целиком расходуется на восстановление железа из окислов. Более высокое содержание восстановителя в композициях влечет за собой насыщение термитного металла. Пониженное содержание восстановителя в смеси 15% позволяет получать железоуглеродистые сплавы с суммарным содержанием примесных элементов не более 0,74%, несмотря на их содержание в исходных компонентах до 6,1%. Для снижения меди и никеля в данных сплавах необходимо использовать сплавы восстановителя и окислы железа очищенные от данных примесей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Комаров, О.Н. Использование термитных материалов в технологиях получения стальных отливок: монография/ И.Г. Сапченко, О.Н. Комаров, С.Г. Жилин. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2008. 166 с.
- 2. Новохацкий, В.А. Малоотходная технология производства стальных отливок с экзотермическими прибылями/ В.А. Новохацкий, А.А. Жуков, Ю.И. Макарычев. М.: Машиностроение, 1986. 64 с.
- 3. Комаров, О.Н. Свойства термитных сталей из отходов металлургического производства/ И.Г. Сапченко, С.Г. Жилин, О.Н. Комаров, Н.Г. Зиновьев// Металлургия машиностроения. 2007. № 5. С. 26-28.
- 4. Бигеев, А.М. Металлургия стали/ А.М. Бигеев. 2-е изд., перераб. и доп. Ч.: Металлургия Челябинское отделение, 1988. 480 с.
- 5. Борнацкий, И.И. Основы физической химии/ И.И. Борнацкий// Учебник для техникумов. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Металлургия, 1989. 320 с.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КОМПОЗИТОВ MENO₃-AL₂O₃ (ME=LI, K, RB) RAMAN SPECTRA OF COMPOSITES MENO3-AL₂O3 (ME=LI, K, RB)

Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Атаев М.Б., Какагасанов М.Г.

Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Amirov A.M., Kubataev Z.Yu., Ataev M.B., Kakagasanov M.G.

Россия, Дагестанский научный центр РАН Аналитический центр коллективного пользования, rksh83@mail.ru

Методами комбинационного рассеяния (КР), исследованы структурно-динамические свойства композитов MeNO₃-Al₂O₃ (Me=Li, K, Rb) с наноразмерным порошком оксида алюминия Al₂O₃ при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях нанопорошка Al₂O₃. Показано, на поверхности наночастицы при комнатной температуре для нитрата калия стабилизируется высокотемпературная метастабильная фаза, а в случае нитратов лития и рубидия – аморфная фаза.

The structural-dynamic properties of MeNO3-Al2O3 (Me = Li, K, Rb) composites with nanosized aluminum oxide Al2O3 powder at various temperatures, phase states and concentrations of Al2O3 nanopowder have been investigated using by Raman scattering. It is shown that a high-temperature metastable phase stabilizes at the surface of the nanoparticle at room temperature for potassium nitrate, and of lithium and rubidium nitrates - amorphous phase

В последние годы существенно возрос интерес к исследованиям гетерогенных систем на основе ионных солей, допированных порошками оксидов различных металлов. Он прежде всего обусловлен тем, что в таких системах наблюдается эффект увеличения ионной проводимости соли при гетерогенном наполнении инертным оксидом [1]. Исследования подобных систем расширяются как в плане совершенствования методик синтеза композиционных твердых электролитов (ионная соль + оксид), так и в комплексном изучении их физико-химических свойств, при варьировании состава ионной соли и оксида, температурного режима и

фазового состояния композиционной системы.

Ионный проводник это система, в которой перенос заряда осуществляется катионами, анионами или более сложными заряженными частицами. Совершенно очевидно, что перемещение заряженной частицы в ионной системе сопровождается структурными изменениями в ее локальном окружении как следствие нарушения компенсации электростатических сил взаимодействия с ближайшими соседями, т.е. микроструктура ионной системы непрерывно изменяется в результате трансляционных и ориентационных движений кинетических единиц. Поскольку эти движения в конденсированной среде осуществляются в пикосекундных временных интервалах принципиально важно для изучения подобных процессов выбрать экспериментальные методы исследования, способные фиксировать динамические процессы, протекающие в указанных временных интервалах. С этих позиций наиболее информативным в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах и релаксационных процессах протекающих в ионном проводнике являются методы колебательной спектроскопии.

Целью настоящей работы является спектроскопическое исследование нитратов щелочных металлов (Li, K, Rb), «наполненного» порошком оксида алюминия, направленное на получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамиче-ских взаимодействий и релаксационных процессах.

Нитраты щелочных металлов – удобная модельная система для изучения влияния кристаллохимических факторов на ориентационное разупорядочение анионной подрешетки и связанный с ним перенос катионов. До сих пор не определено полностью механизм влияния наноразмерной оксидной добавки на структуру и динамические нитратов.

Для синтеза композиционных систем на основе нитратов были взяты нанокристаллические оксиды алюминия ($\gamma - Al_2O_3 \sim 95\%$) с величиной удельной поверхности $S_{ya} = 120 \text{ m}^2/\text{г}$ и размером $\sim 15-25 \text{ nm}$. Спектры комбинационного рассеяния чистой соли и композиционных систем измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra при лазерном возбуждении ($\lambda = 785 \text{ нм}$; мощность лазера 100 мВт); апертура 50×1000 мкм; спектральный диапазон 75–1530 см⁻¹ с разрешением 3–5 см⁻¹; используемый объектив микроскопа – 10х; число сканов – 20; время интегрирования каждого скана – 20 с.

Исследование проводимости композитов на основе нитратов щелочных металлов [2], показало, что допирование наноразмерным оксидом алюминия сопровождается резким возрастанием проводимости.

Молекулярный анион NO₃⁻ (симметрия D₃h) характеризуется следующими колебаниями: $v_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (~1070 см⁻¹), $v_2(B)$ – валентное асимметричное колебание (~820 см⁻¹), $v_3(E)$ – дважды вырожденное колебание (~1300 см⁻¹), $v_4(E)$ – дважды вырожденное колебание (~720 см⁻¹). Нитраты одновалентных металлов имеют относительно низкую температуру плавления и сохраняют стабильное состояние в широком интервале температур. Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей. В настоящей работе мы детально проанализировали форму контура $v_1(A)$ в спектре КР исследуемых систем. Выбор этой линии не случаен, она соответствует полносимметричному колебанию аниона NO₃⁻, обладает наиболее узкой зоной среди остальных внутримолекулярных колебаний, и потому наиболее чувствительно к изменениям силовых полей возмущающих нитрат-ион в композиционных системах. В гетерофазных системах остальные слабо интенсивны сильно «зашумлены» и их обработка затруднена.



Рис.1. Спектр комбинационного рассеяния (1-х)MeNO₃-хAl₂O₃ в области колебания v₁(A) аниона NO₃и результаты их разложения на компоненты.

На рис. 3 приведены спектры КРС чистых нитратов (x=0) и его композитов с нано Al₂O₃ концентрацией (x=0,7), снятых при комнатной температуре. На рисунке можно видеть, что допирование нанопорошком приводит к заметному усложнению полос v₁(A). Очевидно, что обнаружение дополнительной компоненты в спектре КР композиционной системы связано с появлением в исследуемой системе нового типа NO₃⁻, отличающийся характером силового окружения. Мы считаем, что указанная компонента в спектре КР может быть отнесена колебаниям NO₃⁻ локализованным в приповерхностной области наночастиц твердого наполнителя.

Для композитов с нитратом лития форма и полуширина дополнительного пика указывают на наличие аморфной фазы [3] и нано композит можно представить как некую сильно неупорядоченную «квазирешетку» в «узлах» которой расположены наночастицы с облочкой из аморфного нитрата лития, а пространство между ними (условно «междоузлия») становятся каналами облегченного протекания ионного тока.

Чистые нитраты калия и рубидия имеют дополнительные компоненты со стороны меньших волновых чисел, интенсивность которой возрастает по мере, повышения температуры низкотемпературной кристаллической фазы. Появление подобных линий не предсказуемо в рамках традиционных правил отбора для кристаллов и объясняется наложением спектра разупорядоченных анионов на спектр упорядоченного кристалла [4]. Высокочастотная компонента v₁^a соответствует колебаниям упорядоченных, а низкочастотная компонента v₁^b – колебаниям ориентационно-разупорядоченных анионов NO3 – в кристаллической решетке нитрата. Допирование оксидом алюминия в данных нитратах также приводит к появлению в спектре КРС дополнительной 3-й компоненты, интенсивность которой возрастает по мере увеличения концентрации Al₂O₃. Помимо этого растет интегральные интенсивности полос ориентационно-разупорядоченных анионов.

В случае с композитом KNO₃-Al₂O₃ рентгенофазовый анализ показал, что дополнительная компонента скорее всего обусловлена с появлением в системе еще одной модификации нитрата калия, а именно, высокотемпературной, ромбоэдрической (R3m) фазы III [5], а в композитах с LiNO₃ и RbNO₃ - имеется очень широкий пик, указывающий на присутствие аморфной фазы

Таким образом, исследования методом КРС показывают, что допирование наноразмерным оксидом алюминия некоторых солей нитратов щелочных металлов приводит существенным изменениям микроструктуры гетерогенной системы по сравнению с гомогенной. На поверхности наночастицы при комнатной температуре для нитрата калия стабилизируется метастабильная фаза, а в случае нитратов лития

332

и рубидия – аморфная фаза.

Данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурных анализов.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Liang C.C. // Electrochem J. Soc. 1973. V. 120. P. 1289-1295.
- 2. Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V. // Solid State Ionics. 1996. V. 557. P. 86-88.
- 3. М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, А. М. Амиров, З. Ю. Кубатаев, М. Г. Какагасанов// Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 10. С. 2011-2017.
- 4. Парсонидж Н., Стевли Л. Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. М.: Мир, 1982.
- Атаев М.Б., Гафуров М.М., Эмиров Р.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 12. С. 2336-2339.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

ELECTRON-MICROSCOPIC, OPTICAL AND IR-SPECTROSCOPIC STUDIES OF TRANSITIONAL FORMS OF CARBON

Рыскужина И.В., Бехтерев А.Н. Ryskuzhina I.V., Bekhterev A.N. *г. Магнитогорск Челябинская обл. РФ iraxxx.ru@mail.ru, alexbehterev@yandex.ru*

Аннотация

Стеклоуглерод (СУ) является важнейшим конструкционным материалом, получившем широкое применение в химической промышленности, в авиа- и машиностроении, при выплавке сверхчистых сплавов, при создании композитных материалов с заданной высокой прочностью, упругостью, электропроводностью, химической инертностью. Физико-химические и структурные свойства изделий из СУ можно широко варьировать термической обработкой образцов до 3500 К [1-4]. Термическая обработка приводит к структурным превращениям, изменяющим соотношения углерода, находящегося в состояниях с sp-, sp³- гибридизациях, содержание примесей, пористость материала. Исследования структурных превращений в СУ, особенно в поверхностном слое, является актуальной фундаментальной и прикладной проблемой физического материаловедения.

Целью работы было экспериментальное исследование структурных особенностей и превращений в естественной поверхности образцов СУ, термообработанных в инертной атмосфере в интервале температур 1500-3500К, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и ИК-Фурье спектроскопии (FTIR).

Результаты исследований: в работе методы FTIR диффузного рассеяния и PЭM адаптированы для исследования сильно поглощающих объектов, к которым относятся образцы СУ. РЭM исследования образцов СУ с изменяющейся структурой, проведенные на приборе JEOL JSM-6490LV с увеличением до 15000, выявили протяженные слоистые структурные фрагменты, отличающиеся от строения внутри пор. Изучение образцов методами FTIR на приборе IR-Infinity SHIMADZU с приставкой на диффузное рассеяние позволили показать наличие в образцах СУ атомов углерода в состояниях с sp-, sp²-, sp³- гибридизацией, гидроксильных, карбонильных групп и водорода в ароматических и алифатических структурах. Исследована динамика изменения содержания этих структур с увеличением температуры термообработки образцов.

Ключевые слова: СТЕКЛОУГЛЕРОД, ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ, ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ, ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ РАСТРОВАЯ МИКРОСКОПИЯ, СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

Annotation

Glassy carbon (GC) is the most important structural material, widely used in the chemical industry, in aircraft and machine building, in the smelting of ultrapure alloys, in the creation of composite materials with a given high strength, elasticity, electrical conductivity, chemical inertness properties. The physico-chemical and structural properties of products from GC can be widely varied by treatment to temperatures of 3500 K [1-4]. Thermal treatment leads to structural changes that alter the ratio of carbon in states with sp-, sp2-, sp3-hybridizations, impurity content, porosity of the material. The study of the structure, structural transformations in GC, especially in the surface layer, is an actual fundamental and applied problem of physical material science.

The aim of the work was the experimental study of structural features and transformations in the natural surface of GC samples heat-treated in an inert atmosphere in the temperature range 1500-3500 K, by scanning electron microscopy (SEM) and FTIR spectroscopy (FTIR).

Research results

In the work, the FTIR methods of diffuse scattering and SEM are adapted for the study of highly absorbing objects, which include GC samples. SEM studies of the GC samples with a variable structure performed on the JEOL JSM-6490LV with an increase up to 15000 revealed extended layered structural fragments that differ from the structure inside the pores. The study of samples by FTIR methods on the FTIR -Infinity SHIMADZU with the attachment to diffuse reflection made it possible to show the presence of carbon atoms in the GC samples in states with sp-, sp2-, sp3-hybridization, hydroxyl, carbonyl groups and hydrogen atoms in aromatic and aliphatic structures. The dynamics of the change in the content of these structures with increasing heat treatment temperature is investigated.

Key words: glassy carbon, FTIR spectrophotometry, diffusion scattering, optical microscopy, electron microscopy, surface structure.

Тезисы доклада

В работе методами ИК-Фурье спектроскопии (ИК), оптической и электронной растровой микроскопии (РЭМ) исследована естественная поверхность образцов стеклоуглерода (СУ), подвергнутых термической обработке в инертной среде и интервале температур 1300-3000 °C. Термическая обработка образцов позволила изменять их структуру и содержание примесей. По данным рентгеноструктурных исследований СУ размеры графитоподобных микрокристаллов изменялись при этом в интервале от 5 до 15 нм. Исследовалась естественная зеркальная поверхность образцов, имевшая естественную микропористость. На рисунке 1а представлены фотография поверхности исходного образца (СУ-1300), полученная на оптическом микроскопе Meiji Techno с разрешением ≈ 200 мкм. Поверхность образца обладает однородностью, с небольшими включениями темных фрагментов различной формы. Изучалась естественная поверхность, изломы и сколы образцов. Исследования образцов, проведенные на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV в НИИ «Наностали» ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», рисунках 16, в. показали, что темные фрагменты представляют собой поры со структурой, отличающейся от светлых участков. На рисунке 1в, с увеличением 5000 и разрешением 5 мкм, представлена структура светлых областей и включений. На всех образцах выявлены участки со слоистой структурой на сколе, что свидетельствует о наличии графитоподобных областей. В области пор можно предположить наличие кристаллических карбино- и алмазоподобных фрагментов.



Рис. 1 - Структура поверхности СУ-1300

На рисунках 2 а, б представлена типичная спектральная зависимоть коэффициента диффузного рассеяния образцов СУ-2000 (Рис. 2а) и СУ-3000 (Рис. 2б).



Рис. 2 – ИК-спектры диффузного рассеяния образцов СУ-2000 и СУ-3000

Для получения спектров поглощения образцов исходные спектры диффузного рассеяния обработаны по формуле Кубелки-Мунка:

$$f(R) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

где *R* – абсолютный коэффициент отражения слоя, *s* – коэффициент рассеяния, *k* - молярный коэффициент поглощения.

В спектрах поглощения образцов СУ можно выделить области селективного поглощения,

обусловленные наличием атомов углерода, находящихся в состоянии sp²-гибридизации (1580 см⁻¹, 1500 см⁻¹), sp³-гибридизации (1350 см⁻¹) и sp-гибридизации (1100-900 см⁻¹), а также полосы поглощения адсорбированных атомов водорода (3050-2850 см⁻¹), карбоксильных (3500 см⁻¹) и карбонильных (1750-1650 см⁻¹) групп.

Проведенные комплексные исследования естественной поверхности и сколов образцов показали наличие в структуре СУ кристаллических углеродсодержащих фрагментов с различной степенью гибридизации атомов углерода, примесей водорода, кислорода, гидроксильных групп. Термическая обработка образцов до 3000 °С приводит к уменьшению концентрации примесей, увеличению содержания атомов углерода с sp²гибридизацией. Результаты исследований находятся в согласии с экспериментальными данными по изучению структуры и примесей в СУ, полученными другими авторами.

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ OLED НА OCHOBE 2-[1-(НАФТИЛ-2-ОКСИ)ВИНИЛ]ХИНОЛИНОВ NEW HIGH-EFFICIENT LIGHT-EMITTING MATERIALS FOR OLED BASED ON 2-[(1-(NAPHTHALEN-2-OL)STYRYL]QUINOLINES.

Светличный Д.А. Svetlichnyy DA. *Российская федерация* Южный научный центр российской академии наук Южный федеральный университет dmitryydas@qmail.com

8-Гидроксихинолин и его производные являются высокоэффективными электролюминесцентными материалами для органических светоизлучающих диодов (OLEDs). Конденсацией 2-метил-8-метоксихинолина с 2-гидрокси-1-нафтальдегидом в уксусном ангидриде синтезированы 2-гидрокси-1-(2-стирил-8-метоксихинолин)нафталин, а также его метильное производные. При тозилировании и дансилировании 2-гидрокси-1-(2-стирил-8-метоксихинолин)нафталина получено его п-толуолсульфонилокси и дансилсульфонилоксипоизводные. Все полученные соединения люминесцируют в сине-зеленой области видимого спектра, однако высоким квантовым выходом люминесценции обладает только тозильное производное 2-стирил-8-метоксихинолина (φ = 0.10-0.32).

8-Hydroxyquinoline and its derivatives are components of efficient electroluminescent materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). Condensation of 2-methyl-8-methoxyquinoline with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde in acetic acid anhydride has yielded 1-(2-(8-methoxyquinolin-2-yl)vinyl)naphthalen-2-ol along with its methyl derivative. Tosylation and dansylation of 1-(2-(8-methoxyquinolin-2-yl)vinyl)naphthalen-2-ol has led to the corresponding p-toluenesulfonyloxy and dansylsulfonyloxy derivatives. All the obtained compounds have revealed blue-green luminescence; however, only tosyl derivative of 2-styryl-8-hydroxyquinoline possessed the high quantum yield ($\phi = 0.10-0.32$).

В качестве электронопроводящих и светоизлучающих материалов, применяемых для создания тонкоплёночных полупроводниковых структур органических светоизлучающих диодов (OLEDs – organic light emitting diodes) активно используются металлокомплексы, построенные на основе производных 8-гидроксихинолина.

Сам 8-гидроксихинолин слабо флуоресцирует из-за фотоинициированного внутримолекулярного

переноса протона в возбужденном состоянии ESIPT (excited-state intramolecular proton transfer)-процесса а связывание его с металлами или образование эфиров по гидроксильной группе блокирует данный перенос, восстанавливая флуоресценцию, что широко используется в исследовательской практике. Поскольку электронные π-π* переходы в 8-гидроксихинолине и его производных существенно зависят от электронных характеристик заместителей в хинолиновом кольце, то с помощью химической модификации можно осуществлять тонкое регулирование оптических параметров, а также электронных и дырочных транспортных свойств этих соединений. Кроме того, введение заместителей в этот лиганд, например, стирильных групп, способствует увеличению термической стабильности его металлокомплексов и повышению их растворимости в органических средах.

Для расширения круга подобных соединений и изучения их спектрально-люминесцентных свойств, мы ввели в молекулу нафтильный фрагмент с метильным, тозильным и дансильным заместителями.



Реакцией конденсации 2-метилхинолина (1) с 2-оксинафтальдегидом в уксусном ангидриде получена новая 8-гидроксихинолиновая лигандная система (2) с [2-(гидрокси-1-нафтил)]винильным заместителем во втором положении хинолинового кольца. С целью блокировки ESIPT процесса, синтезированы с хорошими выходами её метильное (3а), тозильное (3b) и дансильное (3c) производные.

Строение вновь полученных соединений установлено с помощью элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, были изучены их спектрально-люминесцентных свойства. Так стирилхинолин (2) люминесцируют в сине-зеленой области видимого спектра (λ^{Φл}_{max}=472-495 нм) с довольно низкими (φ=0.001) квантовыми выходами из-за внутримолекулярным переноса протона (ESIPT-процесса) с гидроксильной группы нафтильного фрагмента на атом азота хинолинового цикла в возбужденном состоянии, в то время как их метильные (3а), тозильное (3b) и дансильное (3c) производные, в которых данный процесс блокирован, интенсивно излучают в более коротковолной области (λ^{Φл}_{max}=430-480 нм, φ=0.04-0.31). Наилучший квантовый выход флуоресценции (φ=0.31) показало тозильное производное (3b), что, в сочетании с хорошей устойчивостью на фотодеградацию, делает его перспективным светоизлучающим материалом для OLEDoв.

Автор выражает благодарность проф., д.х.н. И.Е. Михайлову за помощь при выполнении данной работы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Курбатов С.В. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 722-724.
- 2. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 5. С. 776-780.
- 3. Светличный Д.А., Федик Н.С. // Вестник СПбГУ Сер. 4. Т3 (61). 2016. Вып. 2.

ТОЧКИ БИФУРКАЦИЙ В КОНСТРУКЦИИ ШАГАЮЩЕГО МЕХАНИЗМА П.Л.ЧЕБЫШЕВА THE BIFURCATION POINT IN THE DESIGN OF THE WALKING MECHANISM OF P.L.TCHEBYSHEV

Скворцова Анастасия Андреевна, Лебедев Владимир Валентинович Skvortsova Anastasiya Andreevna, Lebedev Vladimir Valentinovich Россия, ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет «Московский авиационный институт», Saa2509@mail.ru

Шагающий способ передвижения может быть реализован с помощью четырёхзвенного рычажного механизма П.Л.Чебышева. Этот механизм практически полностью реализует траекторию движения стопы человека. Однако прямолинейный участок не является строгим, а переход от верхней дуги траектории к нижнему опорному участку требует отдельного исследования. Это связано с тем, что в точках перехода от дуги к прямолинейному отрезку и обратно происходит наложение проекций рычагов друг на друга и принципиально изменяется математическая модель движения механизма. В переходных точках наблюдается быстрое изменение закона движения рычагов, то есть бифуркация.

Walking method of movement can be implemented using four-bar linkage P.L.Chebyshev. This mechanism is almost fully implements the trajectory of the foot of the person. However, a straight line segment is not strict, and the transition from the top of the arc trajectory to the lower support section requires a separate study. This is because at the point of transition from the arc to the straight line segment and Vice versa is overlay of projections of the levers to each other and fundamentally changed the mathematical model of the motion mechanism. In the transition point there is a rapid change in the law of motion of the levers, that is, bifurcation.

Исследование шагающих машин оказалось перспективным не только для тяжёлого машиностроения, для освоения тундры, Арктики и северных областей, но и для медицины [1-7]. Предложен рефлекторный шагающий тренажёр для лечения и реабилитации пациентов с нарушениями движений ног. Шагающий макет такого тренажёра был создан и был отмечен грантом конкурса УМНИК. При более детальном изучении траектории стопы на тренажёре были выявлены микроперегрузки, которые могут вызвать у пациента дискомфорт. Такие перегрузки связаны с резким изменением направления движения стопы в точках бифуркации.

Целью работы является математическое и численное исследование траектории движения привода шагающей машины П.Л.Чебышева на предмет плавности движения и выявления инерционных ускорений. Актуальность работы обоснована повышенным интересом к шагающим машинам как в тяжёлом машиностроении, так и в области медицины. В тяжёлом машиностроении шагающие платформы изучаются на предмет перспективного средства передвижения в тундре, Арктике и шельфовых областях. Освоение северных областей сейчас важно для разработки новых месторождений углеводородного топлива и с оборонной точки зрения. Медицина заинтересовалась шагающими механизмами для создания новых тренажёров, позволяющих ускорить реабилитацию пациентов с нарушениями движений опорнодвигательного аппарата.

Для исследования траектории движения стопы человека на шагающем тренажёре потребовалось применить численные методы. Оказалось, что нет смысла применять сложные алгоритмы П.Л.Чебышева для исследования движения четырёхзвенного шагающего механизма. Вполне реально задать все участки движения с помощью методов элементарной геометрии, применяя, в основном, теорему косинусов. Задать в программе единым блоком всю траекторию не получается, потому что рычаги механизма взаимно пересекаются, образуя новые треугольники. Это так называемые точки бифуркации в движении механизма. В этих точках происходит перемена закона движения с математической точки зрения. Именно эти точки надо исследовать более детально. Для исследования была составлена программа на языке ПАСКАЛЬ.

Лямбдаобразный механизм П.Л.Чебышева позволяет получить траекторию движения точки, очень близкую к природной траектории движения стопы человека или животного. Эта траектория состоит из трёх основных участков.

Первым, главным, рабочим участком является нижняя часть траектории, очень близкая к прямолинейному отрезку. Конечно, получить точную прямолинейную траекторию с помощью четырёхзвенного рычажного привода невозможно – это доказал И.И.Артоболевский, для этого нужны более сложные семизвенные рычажные механизмы. Однако отклонения нижней части траектории от прямолинейного участка настолько незначительны, что ими часто пренебрегают. Закономерен вопрос о допустимости такого пренебрежения. Нагрузки на шагающий опорно-двигательный аппарат, например, человека, на 5-6 порядков меньше аналогичных нагрузок при движении современной плавучей платформы типа «Eiric Raude» водоизмещением более 50 тысяч тонн.

Второй участок – это дугообразная линия обратного движения шагающей опоры, переноса её вперёд относительно корпуса машины. Пренебрегать нагрузками на механизмы во время этого пассивного участки нельзя, потому что скорость движения, а значит и ускорения на переходном участке, повышены. В частности, в циклограмме шага среднестатистического человека дугообразный участок переноса стопы занимает в два раза меньше времени, чем рабочая прямолинейная траектория.

Третий участок связан с переходными процессами от первого участка ко второму участку. В природной траектории таких участков два, при постановке стопы на поверхность и при отрыве от поверхности. Эти участки имеют маленький радиус кривизны, что вызывает большие инерционные ускорения в приводе.

Для исследования инерционных нагрузок предложена математическая модель, основанная на геометрическом представлении движения рычагов в механизме. Оказалось, что три рычага, не считая неподвижного корпуса, в процессе своего движения ориентируются так, что приходится резко переходить от одного геометрического представления к другому. Например, треугольник вырождается в отрезок. Эта ситуация иллюстрируется схемой лямбдаобразного шагающего механизма, представленной на рис.1. Точки бифуркации соответствуют двум моментам взаимной ориентации рычагов, когда кривошип C1B и шатун AB располагаются на одной линии.



Рис.1. Кинематическая схема шагающего механизма П.Л.Чебышева

Такие резкие переходы называются бифуркациями и связаны с резким изменением характеристик движения. Исследование точек бифуркации начато численными методами. Именно в этих точках наблюдаются большие значения ускорений, резкие изменения их значений, повышенные перегрузки и, как следствие, дискомфорт пациента при использовании шагающего тренажёра. Предложена модель движения стопы для рабочего участка и двух переходных участков, которые наиболее критичны, так как на них стопа работает при максимальных нагрузках. Начато изучение дугообразного верхнего участка.

Применение методов элементарной геометрии позволили привлечь к научной работе школьников. В основном потребовалось знание теоремы косинусов для составления алгоритма и программы движения рычагов в шагающем механизме. Научная работа приобрела учебно-исследовательское направление.

Вывод.

В научно-исследовательской работе студента всегда можно найти часть работы, которую вполне может осилить школьник. Привлечение школьников к выполнению научных работ стимулирует процесс познания и одновременно экономит время руководителя, переводя трудозатраты с объёмного исследовательского материала на процесс обучения. Одновременно создаётся научная команда, которая очень быстро начинает продвигаться в проектной деятельности и постепенно переходит со школьного этапа на студенческий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Бадалян Л.О. Невропатология. М.: Просвещение, 1982.
- 2. Астапов В.М., Микадзе Ю.В. Атлас нервной системы человека. Строения и нарушения. Изд.8-е, перераб. и доп. М.: PerSe, 2011.
- Папиашвили Э.Д., Скворцова А.А. Универсальная шагающая платформа для геологоразведки и нефтедобычи // Сборник тезисов Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Материалы и технологии XXI века" 11-12 декабря 2014 г. / Отв. ред. А.В.Герасимов. [Электронный ресурс] - Казань.: Изд-во КФУ, 2014. – 1 электрон. опт. диск(CD-ROM); 12 см. - Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader. - C.132. - http://media.wix.com/ugd/14a693_bb35b54325b240739e9c2499bc6d6859.pdf
- Скворцова А.А., Папиашвили Э.Д. Рефлекторный тренажёр для реабилитации опорно-двигательного аппарата человека / IX Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах». – Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (НИУ), 27-30 октября 2015. – СпбГУ: Изд. Политехн. у-та. – ББК 30.1 Н34. – 264 с. – С.69-71. - http://www.ysc.spbstu.ru/forum2015/Forum2015.pdf
- 5. Скворцова А.А., Папиашвили Э.Д. Рефлекторный реабилитационный шагающий тренажёр / XI Международная научно-практическая конференция «Пилотируемые полёты в космос». Секция №6. – Центр подготовки космонавтов им. Ю.А.Гагарина, 10-12 ноября 2015. – Звёздный городок, Московская область. - http://www.msf2015starcity.com/
- 6. Скворцова А.А. Рефлекторный шагающий тренажёр. Электронный ресурс (видеоролик 11:42): https://youtu.be/ehMjOSe83tg
- 15. Скворцова А.А. Шагающие механизмы в медицине // Приволжский научно-технический конкурс работ школьников POCT-SEF-2015. – Нижний Новгород, Институт прикладной физики российской академии наук, 6-8 ноября 2015 г. – Диплом призёра 3-й степени. – Электронный ресурс: http://www.rostsef.ru/files/rost-2015-results.pdf

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ СПЛАВА В95 ПОСЛЕ КРИМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ PHOTOMETRIC ANALYSIS OF STRUCTURAL IMAGES FOR ESTIMATION OF FRACTURE TOUGHNESS OF THE ALUMINIUM ALLOY 7075 AFTER CRYOMECANICAL TECHNOLOGY

Соловьева Ю.Б.

Soloveva Y.B.

Россия г. Москва ИМЕТ РАН eva@imet.ac.ru; Jylsol1403@yandex.ru

В настоящей работе рассмотрен способ фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ) для оценки трещиностойкости сплава B95 (7075) после криомеханической обработки. Были вывялены условия, при которых определение КИН по данным ФАСИ дает совпадающий результат с его значением, определенным методами механики разрушения.

The fracture toughness after cryomechanical treatment of a high-strength aluminum alloy B95 (7075) is studied with using photometric analysis of structural images (PHASI) and standard method of the fracture mechanic. The conditions when FASI method and fracture mechanic method gives coincident K₁ is obtained.

Трещиностойкость характеризует способность материала сопротивляться развитию трещин и является наиболее структурно-чувствительной характеристикой для анализа процесса разрушения. Ее критерии сформулированы в механике разрушения применительно к макромасштабным хрупким и упругопластическим разрушениям [1]. Метод механики разрушения позволяет определить характеристики напряженного состояния материала и применяется при расчетах на прочность конструкций, однако не дает возможность объяснить элементарные механизмы разрушения и вклад структуры материала в процесс разрушения. По этим причинам становится актуальным исследование микроскопических аспектов разрушения. Цель настоящей работы – разработать методику оценки характеристик трещиностойкости по данным микроскопических измерений и сравнить результаты определения КИН методами макромеханики и микромеханики разрушения.

Экспериментальная часть работы была выполнена на малогабаритных образцах (20×20×6 мм) с надрезами (0,4 мм - ширина, 4 мм – длина) из высокопрочного алюминиевого сплава В95. Образцы нагружались путем внедрения клина в надрез на испытательной машине Инстрон-3382 со скоростью 1 мм/мин. Схема нагружения образца при внедрении клина представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема нагружения образца при внедрении клина

В процессе деформирования поверхность образцов непрерывно записывалась на видеокамеру синхронно с записью кривой деформирования.

Методом фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ) с периодичностью 10 с. была проанализирована поверхность исследуемого образца вблизи вершины трещины - надреза. ФАСИ представляет собой программно-аналитический комплекс, в котором выполняется сравнительный анализ по дифференциальной схеме изображений фрагментов исследуемого объекта и спектров яркости отражения от них видимого света, отснятых до и после начала деформирования [2].

Достаточно подробное изложение принципа работы ФАСИ и его методических возможностей

содержится в [3]. Проведенные эксперименты позволили на образцах, использованных в настоящей работе, определить КИН по стандартной методике и с помощью данных, полученных методом ФАСИ. Определить КИН на основе подходов механики разрушения можно, адаптировав к условиям наших экспериментов методику, разработанную для образцов для внецентренного растяжения [4], учитывая, что в условиях растяжения таких образов образец подвергается изгибу, а область, окружающую вершину надреза при этом испытывает действие растягивающих напряжений. Внедрение клина в надрез приводит к схеме нагружения образца. КИН на образцах для внецентренного растяжения определялось по формулам 1 и 2 [3,4]:

$$K_I = \frac{P}{tW^{\frac{1}{2}}} * f(\alpha) \tag{1}$$

где: P - нагрузка соответствующая моменту страгивания трещины, t - толщина образца, W - расстояние между осью приложения нагрузки и сжатой стороной образца, f(α) - коэффициент, определяемый по формуле:

 $f(\alpha) = (2+\alpha) \cdot (0.8072+8.858\alpha-30.23\alpha^2+41.088\alpha^3-24.15\alpha^4+4.951\alpha^5) \cdot (1-\alpha)^{-3/2}$ (1')

где: α=a/W, а - длина трещины от ее вершины до оси приложения нагрузки.

$$K_I = \sigma_y \sqrt{2\pi r} \tag{2}$$

где: σ_y - напряжение в области измерения трещиностойкости; r - расстояние от вершины до центра соответствующего микрофрагмента.

Для определения напряжения, соответствующего старту трещины, была построена временная зависимость КИН на интервале 0-40с., которую можно видеть на рис. 3а. (кривая - 1).



Рис. 3. Зависимость КИН: а) от времени на интервале [0,40c]: 1 - по формуле (2), 2 - по формуле (6) и данным ФАСИ; б) от расстояния при r = 1,165 мм.

По данным напряжений, полученных с помощью вычислений в программе ФАСИ была построена зависимость K₁ = f(t) при r = 1,165 мм (рис. 36). Точки, нанесенные на рис.4., соответствуют значениям нагрузки, достигнутым в моменты времени 10, 20, 30, 40 с. Расчетные зависимости, показанные на рис.3. были аппроксимированы аналитическими формулами, которые приведены в таблице №1.

Формула для оценки К	Аппроксимирующие выражения	Критерий значимости
(1)	$K_1 = 2,7277 \cdot t^{0,8702}$	0,9943
(2)	K ₁ = 6,9875·t-16,063	0,9995

Таблицы №1. Формулы, аппроксимирующие расчетные зависимости K_I = f(t)

Ранее [5] мы установили условие, при котором значение КИН, определенное по данным ФАСИ, оказывалось близким к его значению, определенному на стандартном образце, с формой и размерами удовлетворяющим требованиям линейной механики разрушения. Для сплава B95 это значение КИН оказалось равным 49,12 МПам^{0,5} для стандартного метода и 51,32 МПам^{0,5}. Проведенные эксперименты показали, что при определении КИН для сплава B95 значение 49,12 МПам^{0,5} достигается за 28,20 с., тоже значение при определении по данным ФАСИ за 9,33 с. Обе временные зависимости КИН практически представляют собой линейные зависимости от времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-08-00098а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Нотт Д.Ф. Основы механики разрушения. М.: Металлургия, 1975. 256с.
- 2. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Информационные технологии фотометрического анализа усталостного повреждаемости материалов. Информационные технологии» 2007. №11, с. 65-70.
- Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений: В 2-х томах. Т.1: Пер. с англ./ Под ред. Ю. Мураками. – М.: Мир, 1990 – 448с., ил. ISBN 5-03-002492-1
- 4. Черепанов Г.П.Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974, 640с.
- 5. Ермишкин В.А., Соловьева Ю.Б. Энергии зарождения трещин по данным фотометрического анализа разрушения образцов конструкционных материалов Севастополь Международная научно-практическая конференция «Машиностроение и техносфера XXI века» сентябрь 2016 г., Россия, Севастополь с. 120-127

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕОПОТОКЕ КАМЕР МОБИЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

THE RESEARCH METHODS OF ROAD SURFACE DEFECTS IN THE VIDEO STREAM OF MOBILE DEVICE CAMERAS

Солодов С.В.¹, Проничкин С.В.²

Solodov S.V.¹, Pronichkin S.V.²

1 – Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», solodowsergej@yandex.ru

2 - Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, pronichkin@mail.ru

В статье проведен сравнительный анализ существующих методов исследования дефектов дорожного покрытия в видеопотоке камер мобильных устройств. Показано, что производительность существующих методов существенно зависит от качества исходных изображений и результатов этапа сегментации. Рассмотренные подходы используют универсальные алгоритмы обработки видеопоследовательности, которые требуют большого количества вычислительных ресурсов и времени. Предлагается использовать новый подход на основе опорных точек. Такой подход позволяет обеспечить надежность и устойчивость детектирования дефектов на кадрах видеопотока, при этом обеспечив высокую производительность.

In the paper, a comparative analysis of existing methods of studying road surface defects in the video flow of mobile device cameras is carried out. It is shown that the performance of existing methods essentially depends on the quality of the initial images and the results of the segmentation stage. The considered approaches use universal algorithms for processing video sequences, which require a large amount of computing resources and time. It is proposed to use a new approach based on reference points. Such approach allows to provide reliability and stability of detection of defects on video stream frames, thus ensuring high performance.

Исследование дорожного покрытия – процедура, которая проводится с целью детектирования и классификаций отдельных дефектов, а также для выявления возможных нарушений нормативных требований

и качества дорожного полотна в целом. Существует множество методов определения дефектов дорожного покрытия. Все они включают множество этапов, одним из которых является этап - визуальная оценка, на котором используются технологии технического зрения [1, 2, 3]. В работе [4] разработана система обнаружения дефектов дорожного покрытия на основе анализа текстуры и дескрипторов формы. В частности, используются матрицы смежности для распознавания особенностей текстур и классификации, такой подход требует значительных вычислительных ресурсов.

В работе [5] предложен подход сегментации, основанный на генетических алгоритмах классификации дефектов дорожного покрытия. В частности, этот метод использует целевую функцию выбора оптимального порогового значения для функции сегментации. Затем, сегменты направляются на трехслойную искусственную нейронную сеть для классификации обнаруженного дефекта. Развитие этого подхода предложено в работе [6], где для распознавания дефектов дорожного покрытия предлагается использовать комбинацию алгоритма колонии искусственный пчел (Artificial Bee Colony algorithm - ABC) и искусственных нейронных сетей. Используя метод порогов осуществляется захват изображения дорожного покрытия и его сегментация на дефектную область и целостную. ABC алгоритм используется для определения оптимального значения порога. Классификация дефектной области осуществляется используя искусственные нейронные сети.

Детектирование дефектов дорожного покрытия на основе SVM классификатора предлагается в работе [7]. Реализованная система позволяет обнаружить всего два класса дефектов. Несмотря на хорошую производительность, система не может обеспечить классификацию обнаруженных мелкоструктурных дефектов.

Автоматическая система обнаружения трещин дорожного полотна описана в работе [8]. Система учитывает визуальную оценку и геометрические особенности продольных и поперечных трещин. Для сбора и хранения информации разработано специально программно-аппаратное обеспечение, устанавливаемое на транспортном средстве. В работе [9] используется алгоритм AdaBoost для объединения результатов визуальной оценки и геометрических особенностей продольных и поперечных трещин. Несмотря на хорошую производительность, рассмотренные подходы имеют высокие вычислительные затраты.

Производительность существующих методов существенно зависит от качества исходных изображений и результатов этапа сегментации. Рассмотренные подходы используют универсальные алгоритмы обработки видеопоследовательности, которые требуют большого количества вычислительных ресурсов и времени. Кроме того, они позволяют детектировать только наличие определенного вида дефекта, будучи не в состоянии различать один вид от другого. В существующих системах сбор и анализ полученных данных разделен на два разных этапа и, следовательно, детектирование в реальном времени дефектов дорожного покрытия не представляется возможным. Несмотря на то, что стационарные системы обеспечивают хорошую производительность и высокий уровень точности, они не пригодны для быстрого анализа состояния дорожного покрытия в режиме реального времени.

Для решения задачи детектирования дефектов дорожного покрытия предлагается использовать подход на основе опорных точек. Метод генерации устойчивых описаний опорных точек нашел свое применение в идентификации и сопоставлении графических образов произвольных объектов, однако его применение к задаче детектирования дефектов дорожного покрытия в больших потоках графических данных является оригинальным и недостаточно изученным подходом. Выбор этого метода к решению задачи детектирования обоснован также широкими возможностями параметризации данного подхода, что позволяет обеспечить надежность и устойчивость детектирования дефектов на кадрах видеопотока, при этом обеспечив высокую производительность, что является важным учитывая ограниченные вычислительные ресурсы мобильных устройств.

Обработка видеопотока сопровождается рядом технических проблем, связанных с неконтролируемыми условиями съемки (освещение, ракурс, движение и пр.). Соответственно, используемые подходы должны быть инвариантны к возникающим искажениям. Видеопоток представляет собой огромный массив информации, которая должна обрабатываться в реальном времени, с учетом того что видеокадры получены с низким разрешением. Для увеличения эффективности детектирования дефектов дорожного покрытия в реальном времени с учетом геометрических искажений, яркостных изменений и низкого разрешения предлагается использовать различные методы предварительной обработки: полутоновое преобразование; медианная фильтрация; гистограмма усреднения; бинаризации изображения; морфологический анализ. Параллельная реализация указанных методов позволяет уменьшит время вычислений обработки видеокадров дорожного покрытия и получить объекты с улучшенными контурами после выделения текстуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-29-03158.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Koch C., Brilakis I. Pothole detection in asphalt pavement images. Advanced Engineering Informatics. 2011. Vol. 25. PP. 507–515.
- Huang Y., Xu B. Automatic inspection of pavement cracking distress. Journal of Electronic Imaging. 2006. Vol. 15. PP. 1–6.
- 3. Ying L., Salari E. Beamlet transform-based technique for pavement crack detection and classification. Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering. 2010. Vol. 25. PP. 572–580.
- 4. Hu Y., Zhao C., Wang H. Automatic pavement crack detection using texture and shape descriptors. IETE Technical Review. 2010. Vol. 27. PP. 398–405.
- 5. Salari E., Yu X. Pavement distress detection and classification using a Genetic Algorithm. NY: IEEE Press, 2011.
- 6. Banharnsakun A. Hybrid ABC-ANN for pavement surface distress detection and classification. International Journal of Machine Learning and Cybernetics. 2015. Vol. 3. PP. 1–12.
- 7. Seraj F., Zwag B., Dilo A., et al. A Road Pavement Monitoring System for Anomaly Detection Using Smart Phones. NY.: Springer. 2016.
- 8. Medina R., Lamas J., Zalama E., Bermejo J. Enhanced automatic detection of road surface cracks by combining image processing techniques. IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), 2014, PP. 778–782.
- 9. Oliveira H., Caeiro J., Correia P. Accelerated unsupervised filtering for the smoothing of road pavement surface imagery. 22nd European Signal Processing Conference (EUSIPCO), 2014, PP. 2465–2469.

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Степанова К.А. ^{1,2}, Кинжагулов И.Ю ¹, Могутов Т.С. ¹, Ашихин Д.С. ^{1,2}, Богоцкая А.С. ¹ *1 - Университет ИТМО*

2 - Учреждение науки «ИКЦ СЭКТ»

В настоящее время, технология сварки трением с перемешивание (СТП) является одной из перспективных технологий получения неразъемных соединений, внедряемой в различных отраслях промышленности, в том числе судостроение, машиностроении, авиа и ракетостроении. Применение данной технологии обеспечивает повышение конструкционной прочности сварного соединения наряду с уменьшением веса конструкции.

Реализация технологии СТП осуществляется сложными автоматизированными комплексами. В ходе реализации технологического процесса сварки осуществляется мониторинг различных параметров, таких как давление на сварочный инструмент, частота вращения и скорость перемещения сварочного инструмента, координаты положения сварочного инструмента относительно свариваемых изделий и пр. Незначительные отклонения при реализации технологии приводят к образованию дефектов в сварном соединении, что может приводить к снижению конструкционной прочности изделий и, как следствие, выходу изделий из строя.

Дефекты сварных соединений, выполненных СТП, могут быть следствием действия различных факторов, например, таких как нарушение требований к подготовке свариваемых деталей, износа и поломки сварочного инструмента, неправильного выбора режимов сварки и пр. Наиболее вероятными и трудно выявляемыми дефектами, являются дефекты типа непровар корня шва [1].

Контроль дефектообразования в процессе формирования сварного соединения обеспечит возможность обнаружения дефектов малого раскрытия и оперативного устранения дефектов корректировкой параметров сварочного процесса, что приведет к повышению качества изготавливаемых изделий. Одним из перспективных методов НК, применимым в динамических системах, является метод акустической эмиссии [2, 3].

В работе представлены результаты анализа информативных параметров акустико-эмиссионных сигналов, полученных при контроле в ходе формирования сварных соединений для различных режимов сварки с изменением следующих параметров процесса: давление на сварочный инструмент, частота вращения и скорость перемещения сварочного инструмента.

Дополнение системы онлайн-мониторинга параметров сварочного процесса контролем параметров акустико-эмиссионных сигналов, таких как активность, энергия, доминирующая частота, позволяет повысить информативность мониторинга производственного процесса сварки и осуществлять оперативный контроль качества в процессе формирования соединений, выполняемых СТП [4].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Карманов В. В., Каменева А. Л., Карманов В. В. Сварка трением с перемешиванием алюминиевых сплавов: сущность и специфические особенности процесса, особенности структуры сварного шва // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2012. № 32.С. 67-80.
- 2. Soundararajan V., Atharifar H., Kovacevic R., "Monitoring and processing of acoustic emission signals from friction stir welding process", IMechE Journal of Engineering Manufacture, Feb 2006.
- 3. XiaoQi, C., Hao, Z., and Wildermuth, D., In-process tool monitoring through acoustic emission sensing. SIMTech Technical Report (AT/01/014/AMP), 2001.
- 4. Поляков В. В., Колубаев Е. А., Салита Д. С., Дмитриев А. А. Физические методы диагностики сварных соединений в алюминиевых сплавах. Часть 2. Акустическая эмиссия // Известия Алтайского государственного. университета. 2015. Т. 1. № 1 (85) С. 50-54.

ABTOMATИЗАЦИЯ РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ AUTOMATIZATION FOR THERMOELECTRIC COOLER PARAMETERS CALCULATION

СТЕШЕНКО А.К.¹, ДУДАРЕВ В.А.²

STESHENKO A.K.¹, DUDAREV V.A.² Россия. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. ¹ anross2101@gmail.com, ²vic@imet.ac.ru

Аннотация. Кратко описывается разработка программы для расчётов по экспериментальным данным ряда параметров термоэлектрических охладителей. Расчеты осуществляются на основе построения непрерывных функций от входных данных с использованием метода наименьших квадратов.

Annotation. Program development for thermoelectric calculations on experiential data is briefly described. All calculations are carried out on continuous functions built via least squares method applied to input data.

Введение

Получение и преобразование энергии является одним из актуальных направлений исследований в науке. В этой связи большое внимание уделяется твердотельным термоэлектрическим преобразователям, поскольку они имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надёжность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Известно, что термоэлектрическая добротность материала определяется безразмерным коэффициентом ZT = $\alpha^2 \sigma T/a$, где α – коэффициент Зеебека, о и ж – удельные электропроводность и теплопроводность, Т – температура. Существенный прорыв в достижении высокой термоэлектрической добротности был осуществлен в 50 годах пошлого века, благодаря реализации выдвинутой А.Ф. Иоффе концепции полупроводниковых твердых растворов [1]. Тогда наибольшее значение ZT составило 0.75. Однако метод твердых растворов себя исчерпал и за последующие 50 лет удалось повысить это значение лишь до 1. Только в самом конце XX – начале XXI веков наметился новый прорыв в повышении ZT термоэлектрических материалов, основанный на концепции создания наноструктур - многие исследователи занимаются поиском новых способов получения термоэлектрических материалов с более высокими значениями термоэлектрической добротности, т.к. в последнее время остро встал вопрос о повышении эффективности преобразовании тепловой энергии в электрическую из-за ощутимой нехватки ископаемых видов топлива и выброса тепловыми электростанциями огромного количества газов, вызывающих парниковый эффект и глобальное изменение климата. Кроме того, большое внимание уделяется и термоэлектрическим охлаждающим устройствам, которые находят широкое применение во многих областях техники. Однако, для по-настоящему широких промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности. Исследователям приходится изучать очень большое количество термоэлектрических материалов, исследуя как различные составы, так и способы их получения [1-3]. Чтобы уменьшить трудоемкость и снизить затраты при получении термоэлектрических устройств необходимо автоматизировать термоэлектрические расчеты, что позволит найти оптимальные комбинации термоэлектрических материалов для использования в современных изделиях.

Методика проведения расчетов

Получаемые в ходе экспериментов с термоэлектрическими охладителями (ТЭО) данные, представляющие собой массивы значений температуры измерения (Т, К) и соответствующих ей коэффициента Зеебека (α*10³, B/K), удельной электропроводности (σ, 1/(ом*см)) и теплопроводности (к*10³, BT/(см*K)) для р-ветви и п-ветви, вводятся в программу. Затем осуществляется проверка корректности входных данных:

значения температуры попадают в диапазон [50, 600];

значения коэффициента Зеебека для р-ветви попадают в диапазон [50, 400];

значения коэффициента Зеебека для n-ветви попадают в диапазон [-350, -50];

значения удельной электропроводности попадают в диапазон [100, 6000];

значения теплопроводности попадают в диапазон [5, 50];

В случае отсутствия ошибок проводится моделирование зависимостей α, σ и к от T с использованием метода наименьших квадратов для получения функций с заданной исследователем степенью полинома k. В качестве примера приведем вид функции для α на р-ветви (для σ и к, а также n-ветви вид функций аналогичен, меняются лишь модельные коэффициенты A_{ii}):

 $\alpha_{p}(T) = A_{p0} + A_{p1}t_{p} + A_{p2}t_{p}^{2} + \dots + A_{pk}t_{p}^{k}$

Для каждой функции рассчитывается средняя квадратичная погрешность аппроксимации и коэффициент Фишера для оценки полученной модели. В случае, если в результате моделирования получена неадекватная модель (по критерию Фишера), то дальнейший расчет не проводится, а пользователь получает соответствующее уведомление. Однако, для контроля все полученные функции выводятся в аналитическом в виде, приводятся полученные значения критерия Фишера. В дальнейшем при расчетах термоэлектрических параметров используются только полученные функции.

Параметры ветвей представлены в программе расчетом термоэлектрической эффективности ветвей Z_p , Z_n, эффективности модуля от температуры горячего спая Z_m, K и оптимальном соотношении размеров ветвей S_p/S_n в заданном диапазоне температуры от T₁ до T_n с шагом уменьшения Δ T₁. В расчетах используются следующие формулы:

$$Z_{p} = \frac{\alpha_{p}(T)^{2} * \sigma_{p}(T)}{\kappa_{p}(T)};$$

$$Z_{n} = \frac{\alpha_{n}(T)^{2} * \sigma_{n}(T)}{\kappa_{n}(T)};$$

$$Z_{m} = \frac{(\alpha_{p}(T) + \alpha_{n}(T))^{2} * (\sigma_{p}(T) + \sigma_{n}(T))}{(\kappa_{p}(T) + \kappa_{n}(T))};$$

$$S_{p}/S_{n} = \sqrt{\frac{\sigma_{p}(T) * \kappa_{p}(T)}{\sigma_{n}(T) * \kappa_{n}(T)}}.$$

Расчет основных параметров проводятся в заданном диапазоне температур горячей стороны термоэлектрического охладителя от T₁ до T_n с шагом уменьшения ΔT₁. К основным параметрам относят:

- эффективная термоэлектрическая добротность модуля Z_{эф}(T_r) 10³, 1/К;
- разница температуры горячей и холодной стороны ∆Т, К;
- 3) сопротивление модуля R_{бат}(T_r), Ом;
- 4) плотность оптимального тока I_{ont}(T_r), A;
- 5) мощность модуля W(T_r), Вт

Каждое значение $Z_{3\phi}(T)$ и сопуствующих параметров рассчитывается итерационно. На первой итерации T_r принимается равной T_i ($T_i \in \{T_1,...,T_n\}$). Рассчитывается Z_m от средней температуры T_{cp} принимаемой на первой итерации значение T_r . Далее рассчитывается разница температур горячей и холодной стороны ТЭО ΔT по формуле:

$$\Delta T = \frac{\left(\sqrt{1 + 2 * Z_{m}(T_{z}) * T_{z}} - 1\right)^{2}}{(2 * Z_{m}(T_{z}))}.$$

После этого рассчитываются значения температуры холодной стороны $T_x - T_x = T_r - \Delta T$, средней температуры и T_{cp} : $T_{cp} = \frac{T_r + T_x}{2}$ и $Z_{a\phi}$: $Z_{a\phi} = \frac{2 * \Delta T}{T_x^2}$. Если разница температур на текущей итерации превышает разницу на предыдущей на заданную величину ($\Delta T - \Delta T_{npeq} > \delta T$, где δT определяется оператором), то выполняется повторный расчет, при котором принимается $\Delta T_{npeq} = \Delta T$ и $T_r = T_{cp}$. Таким образом, расчет выполняется как минимум два раза, но не более 100 итераций. Если $\Delta T_{npeq} < \delta T$, то итерационный расчет

заканчивается и мы получаем значение Z_{эф} для текущего значения T_i. По окончании итерационного расчета, для текущей температуры выполняются расчеты значений R_{бат},

 $\mathsf{I}_{\mathsf{ont}},\mathsf{W}.$ При этом расчеты коэффициентов $\mathbf{\alpha}_{\mathsf{p}},\mathbf{\sigma}_{\mathsf{p}},\mathbf{\kappa}_{\mathsf{p}},\mathbf{\alpha}_{\mathsf{n}},\mathbf{\sigma}_{\mathsf{n}},\mathbf{\kappa}_{\mathsf{n}},$ проводятся для T_{cp}

$$\begin{split} \mathbf{R} &= L^* N^* \Biggl(\frac{1}{S^* \sigma_n(\mathbf{T}_{\mathrm{cp}})} + \frac{1}{S^* \sigma_p(\mathbf{T}_{\mathrm{cp}})} \Biggr); \\ \mathbf{M} &= \sqrt{\frac{1 + Z_{_{3}\phi} * (T_e + T_x)}{2}}; \\ \mathbf{I}_{\mathrm{onr}} &= \frac{2^* \Delta T^* \overline{\alpha}}{L^* (M - 1)^* \Biggl(\frac{1}{S^* \sigma_p(\mathbf{T}_{\mathrm{cp}})} + \frac{1}{S^* \sigma_n(\mathbf{T}_{\mathrm{cp}})} \Biggr)}, \text{rge } \overline{\alpha} = \frac{\left| \alpha_p(\mathbf{T}_{\mathrm{cp}}) \right| + \left| \alpha_n(\mathbf{T}_{\mathrm{cp}}) \right|}{2}; \\ \mathbf{W} &= I_{onn}^2 * R; \end{split}$$

Заключение

Разработана программа расчета энергетических характеристик термоэлектрических однокаскадных батарей, учитывающая температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов для р- и nветвей этих батарей, позволяющая оценить наиболее выгодные сочетания этих материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- А.Ф. Иоффе, Л.С. Стильбанс, Е.К. Иорданишвили, Т.С. Ставицкая. Термоэлектрическое охлаждение. Изд. АН СССР, М, – Л., 1956.
- H.J. Goldsmid and R.W. Douglas "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration" British J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, В.А. Курганов, В.В. Подбельский. Материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы для каскадов термоохладителей. Неорганические материалы.2011. Том 47. №5. С.521-527.
- Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, Д.С. Никулин, О.А. Райкина. Кристаллизация и механические свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. Неорганические материалы. 2016. Том 52. №3. С.289-296.
- Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, А.Г. Мальчев, И.Ю. Нихезина, В.В. Аленков, С.А. Кичик, А.А. Мельников. Влияние добавок порошка, полученного спиннингованием расплава, на термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы. Неорганические материалы. 2017. Том 53. №1. С.1-7.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА NI₅₀₂TI₃₇₃HF₁₂₅, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

FUNCTIONAL PROPERTIES OF HIGH-STRENGTH NI₅₀₂TI₃₇₃HF₁₂₅ ALLOYS AFTER THERMOMECHANICAL TREATMENT

Суриков Н.Ю., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.

Surikov N.Yu., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Yu.I.

Россия, Сибирский физико-технический институт, jet_n@mail.ru

На высокопрочных поликристаллах сплава Ni₅₀₂Ti_{37.3}Hf_{12.5} проведено исследование влияния термомеханической обработки – старения под нагрузкой в мартенсите – на основные характеристики прочностных и функциональных свойств. Показано, что термомеханическая обработка (TMO) приводит к сокращению температурных интервалов прямого и обратного мартенситного превращения, повышению прочностных характеристик аустенитной фазы в 1,7 раза и появлению высокотемпературной сверхэластичности с обратимой деформацией до 1,1 % в интервале температур 403 – 513 К по сравнению с поликристаллами до

TMO.

The stress-induced martensite aging effect of high-strength Ni_{50.2}Ti_{37.3}Hf_{12.5} alloys is studied. It is shown, that stress-induced martensite aging leads to reduction in the temperature intervals of the forward and reverse martensitic transformation, increase in the yield stress of the austenite 1.7 times and the emergence of high-temperature superelasticity with reversible strain to 1.1% at 403 – 513 K in comparison with alloys without thermomechanical treatment.

Введение. В последнее время больше внимания уделяется «умным» материалам, проявляющим функциональные свойства – эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) – за счет термоупругих мартенситных превращений (МП). Сплавы на основе никелида титана зарекомендовали себя, как материалы с высокой обратимой деформацией при B2-B19' МП под нагрузкой ~ 10 % и такими свойствами, как жаропрочность, биосовместимость и т.д. Легирование TiNi атомами Hf способствует повышению характеристических температур МП, критических напряжений образования мартенсита, и улучшению циклической стабильности функциональных свойств [1]. Это позволяет рассматривать сплавы NiTiHf с ЭПФ и СЭ для работы в условиях высоких температур и напряжений. Достаточно интенсивно изучаются влияние различных термических обработок на функциональные свойства монокристаллов [2, 3]. Однако представляет интерес задача улучшения свойств крупнозернистых поликристаллов TiNiHf путем низкотемпературных термомеханических обработок, технологически более простых и дешевых, чем распространённое равноканальное угловое прессование с последующим отжигом [4], с целью получения поликристаллического материала, отвечающего оптимальным функциональным и прочностным свойствам для различных демпфирующих устройств и элементов конструкций.

Целью работы является исследование влияния термомеханической обработки – старения под нагрузкой в мартенсите – на прочностные и функциональные свойства поликристаллов сплава Ni₅₀₂Ti₃₇₃Hf_{12.5}.

Материалы и методы исследования. Поликристаллы сплава Ni₅₀₂Ti₃₇₃Hf₁₂₅ (ат. %) исследовались в двух состояниях: 1 – отжиг при T = 773 K, 3 ч (исходное состояние); 2 – отжиг при T = 773 K, 3 ч и последующее старение в мартенсите при T = 400 K, 1ч под действием сжимающей нагрузки σ = 400 МПа (TMO). Выдержка в мартенсите ранее не применялась к данным сплавам, и, согласно предположению, должна приводить к стабилизации мартенсита напряжений путем перераспределения точечных дефектов [5] Поликристаллы произведены путем плазменно-дуговой плавки. Циклы нагрев/охлаждение под действием постоянной нагрузки проведены на дилатометре ИМРС-1 и испытательной машине Instron 5969. Температуры начала и конца прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) *B*2-*B*19′ МП в поликристаллах после TMO были измерены с использованием калориметра DSC 404 F1 Pegasus и составляют M_s = 345 K, M_f = 393 K и A_s = 342 K, A_f = 392 K с погрешностью ± 2 K.

Результаты. В исходном состоянии и после ТМО в поликристаллах не обнаружено частиц H-фазы методом просвечивающей электронной микроскопии, характерных для монокристаллов [3,6]. Средний размер зерна поликристаллов составил ~ 30 мкм в состоянии 1 и 2, соответственно. При измерении ЭПФ дилатометрическим методом показано, что двусторонний эффект памяти формы не наблюдается во всех исследуемых состояниях, аналогично монокристаллам сплава Ni₅₁₀Ti_{36.5}Hf_{12.5} [3]. Напряжения, необходимые для роста ориентированного варианта мартенсита и появления обратимой деформации, в исследуемых поликристаллах составляют 25 МПа. Максимальная величина ЭПФ до и после ТМО близка и составляет (2,4 ± 0,2) % и (2,2 ± 0,2) %, соответственно. В циклах нагрев/охлаждение под действием постоянной нагрузки ЭПФ после ТМО достигает насыщения при вдвое меньших напряжениях (рис. 1 б) и наблюдается, в основном, без необратимой деформации, в то время как в состоянии 1 наблюдается необратимая деформация до 0,5 %.



Рис. 1.Эффект памяти формы в поликристаллах сплава Ni₅₀₂Ti₃₇₃Hf₁₂₅: а – зависимость деформации от температуры; б – зависимость величины эффекта памяти формы от уровня приложенных напряжений.

ТМО приводит к росту температур A_S^o и M_f^o начала обратного и конца прямого МП под нагрузкой (рис. 1 а), и изменению характера МП: уменьшается сопротивление росту ориентированного варианта мартенсита по сравнению с исходным состоянием. Это способствует увеличению обратимой деформации при одинаковых внешних приложенных напряжениях и уменьшению температурных интервалов развития МП (M_s – M_f; A_f – A_s) МП на 40 К в поликристаллах после ТМО по сравнению с исходным состоянием 1.

Что касается механического отклика, то поликристаллы в состоянии 1 характеризуются высокими критическими напряжениями образования мартенсита под нагрузкой и величиной ЭПФ до 2,7 %. При температурах ниже 453 К заданная деформация обратима при нагреве (Рис. 2 а). СЭ в поликристаллах не обнаружено во всем исследуемом интервале температур.



Рис. 2. σ(ε)-кривые поликристаллов сплава Ni₅₀₂Ti_{37.3}Hf_{12.5}. а – до TMO (состояние 1); б – после TMO (состояние 2).

Поликристаллы после ТМО в состоянии 2 обладают более высокими критическими напряжениями образования мартенсита, коэффициентом деформационного упрочнения (рис. 2 б). Используемая ТМО стабилизирует мартенситную фазу, облегчает обратное МП и приводит к появлению высокотемпературной СЭ величиной до 1,1 % в температурном интервале 403 – 513 К.

Критические напряжения образования мартенсита линейно увеличиваются с ростом температуры, что описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса (рис. 3):

$$\alpha = \frac{d|\sigma_{cr}|}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_{tr}},\tag{1}$$

где α – коэффициент температурного роста критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой, ε_{tr} – деформация превращения, Δ*S* – изменение энтропии при МП.

ТМО способствует уменьшению величины α, что приводит к увеличению интервала, в котором протекают МП под нагрузкой. Также в 1,7 раз повышаются прочностные характеристики аустенитной фазы,

определяемые как σ_{cr}(M_d), где M_d – температура смены механизма неупругой деформации с МП на скольжение. Эти два фактора способствуют появлению эффекта высокотемпературной СЭ в сплаве после TMO.



Рис. 3. Температурная зависимость критических напряжений образования мартенсита в поликристаллах сплава Ni_{50.2}Ti_{37.3}Hf_{12.5}.

Заключение. Экспериментально показано, что термомеханическая обработка отожженных поликристаллов сплава Ni_{50.2}Ti_{37.3}Hf_{12.5} способствует сокращению температурных интервалов развития мартенситного превращения, увеличению эффекта памяти формы с 1,8 % до 2,3 %, увеличению предела текучести аустенита с 845 МПа до 1426 МПа и появлению высокотемпературной сверхэластичности с обратимой деформацией до 1,1 % в температурном интервале 403 – 513 К.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:.

- 1. Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy. / Karaca H.E [et al.]. // Acta. Mater. 2013. V. 61. P. 7422–7431.
- Effect of aging on the phase transformation and mechanical behavior of Ti₃₆Ni₄₉Hf₁₅ high temperature shape memory alloy. / X.L. Meng [et al.]. // Scripta mater. – 2000. – V. 42. – P. 341–348.
- Superelasticity in High_Strength Heterophase Single Crystals of Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf1_{2.5} Alloy. / E. Yu. Panchenko [et al.]. // Technical Physics Letters. 2015. V. 41. No. 8. P. 797–800.
- A method to enhance cyclic reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys. / B.Kockar [et al.]. // Scripta Materialia. – 2006. – V. 54. – P. 2203-2208.
- Martensite aging Avenue to new high temperature shape memory alloys. / T. Niendorf [et al.]. // Acta Materialia. – 2015. –V. 89. – P. 298–304.
- 6. TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni–Ti–Hf and Ni– Ti–Zr shape memory alloys. / R. Santamarta [et al.]. // Acta Mater. – 2013. – V. 61. – P. 6191–6206.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА NI503TI322HF175 HIGH-TEMPERATURE SHAPE MEMORY EFFECT IN NI503TI322HF175 POLYCRYSTALS

Тагильцев А.И., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.

Tagiltsev A.I., Panchenko E.Yu., Chumlykov Yu.I.

Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина 36, antontgl@gmail.com

На поликристаллах сплава Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5} (ат. %) были изучены функциональные свойства (эффект памяти формы и сверхэластичность) в исходном состоянии и после термомеханической обработки. Исследуемый материал в исходном состоянии обладает высокотемпературным (>100°C) эффектом памяти формы, однако сверхэластичность не наблюдается. После выдержки поликристаллов в мартенситном состоянии под действием постоянных внешних приложенных напряжений, появляется сверхэластичность с интервалом развития 40К. Первая идеальная петля сверхэластичности без необратимой деформации наблюдается от T=170°C. После выдержки реализуется двусторонний эффект памяти формы с величиной деформации до 1%.

The functional properties (shape memory effect and superelasticity) of Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5} (at. %) polycrystals were studied in both initial state and after the thermomechanical treatment. The studied material possesses high-temperature (>100°C) shape memory effect in initial state, but the superelasticity is not observed. It was found, that the polycrystals after the aging in martensite phase under the constant applied stresses, results in the superelasticity emergence, with temperature interval of 40K. The first « σ - ϵ » response without any irreversible strain is observed at T=170°C. After the treatment the two-way shape memory effect with the value of 1% is realized.

Введение. Сплавы NiTi являются одними из наиболее распространенных и применяемых в настоящее время материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1]. NiTi известен своей большой величиной обратимости, высокой усталостной прочностью, а также низкими критическими напряжениями образования мартенсита. Сплавы на его основе актуальны для исследования и последующего применения из-за наследуемых ими и приобретенных в ходе легирования уникальных свойств, например, высокотемпературный сплав NiTiHf. Добавление Hf не только повышает характеристические температуры мартенситного превращения и критические напряжения образования мартенсита, но и способствует появлению широкого механического гистерезиса. Подобные свойства позволяют использовать сплав в качестве высокотемпературных демпферов во многих сферах деятельности: в аэрокосмической промышленности, машиностроении, инженерии и т.д.

Однако для более широкой эксплуатации данных сплавов необходимо проявление функциональных свойств в поликристаллических материалах в широком температурном интервале. Использование монокристаллов приводит к ограниченным размерам и значительному удорожанию рабочих элементов. Обнаружено, что для изменения температур функциональных свойств в высоконикелевых сплавах NiTiHf можно варьировать концентрацию Hf: его повышение ведет к значительному росту характеристических температур [2]. Известно [3], что выдержка в мартенситном состоянии в сплавах CoNiGa TiNi, AuCd и др. способствует значительному изменению закономерностей мартенситного превращения за счет стабилизации мартенсита и перераспределения точечных дефектов в соответствии с симметрией мартенситной фазы. Предполагается, что подобная термомеханическая обработка будет изменять закономерности развития МП в поликристаллах сплава NiTiHf и позволит улучшить его функциональные свойства. Поэтому настоящая работа направлена на исследование влияния термомеханической обработки, заключающейся в выдержке в мартенситном состоянии под нагрузкой, на закономерности функциональных свойств поликристаллов сплава Ni503Ti322Hf17.5 (ат. %).

Материалы и методы исследования. Поликристаллические образцы были получены с использованием «чистых» металлов Ni, Ti и Hf (процентная доля чистого металла ~99,9%) методом дуговой плавки. Средний размер зерна в поликристаллах в исходном состоянии и после обработки составлял ~27 мкм, а мартенсит имел сдвойникованную структуру (рис. 1). Сами образцы для испытаний на сжатие (параллелепипед со сторонами 3х3х6 мм³) вырезались на электроискровом станке «АРТА-153», а перед испытаниями механически шлифовались и химически полировались с использованием электролита 5% HClO₄ + 95% CH₃COOH при T = 293 K, U = 20 B. Ориентация монокристаллов была определена на рентгеновском дифрактометре «Дрон 3» с использованием FeK_α излучения. Механические испытания проводились с использованием электромеханической настольной разрывной машины Instron VHS 5969 со скоростью деформации 10⁻³с⁻¹ и специально сконструированной установке ИМРС-1 для проведения изобарических испытаний.

Результаты. На исследуемых поликристаллах были изучены эффект памяти формы (кривые «є-Т») и



Рис. 1. Структура мартенсита в поликристаллах сплава Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5} (ат. %) в (а) исходном состоянии и (б) после выдержки в мартенсите

сверхэластичность (кривые «о-є»). На рисунке 2а представлены результаты исследования поликристаллов в исходном состоянии: видно, что при изобарических циклах охлаждение/нагрев материале реализуется ЭПФ с максимальной величиной обратимой деформации 1,1%, которая достигается при приложенных напряжениях 350 МПа. C дальнейшим увеличением приложенных напряжений величина необратимой деформации растет, а обратимой – сокращается. Следует отметить, что необратимая деформация появляется только при напряжениях выше 150 МПа. Изменение размеров образца наблюдается при приложенных 50 МПа, а температура начала МП при данных напряжениях находится выше 100°С. С увеличением напряжений

характеристические температуры также увеличиваются в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Таким образом, в исследуемых поликристаллах наблюдается высокотемпературный ЭПФ при T>100°C с максимальной величиной обратимой деформации 1,1%. В исходном состоянии при T>A_f не реализуется СЭ: неупругая деформация в циклах нагрузка/разгрузка не является полностью обратимой (ε_{irr} = 0,4%, ε_{rev} = 0,6%) и идеальной петли СЭ не наблюдается, что видно из рисунка 26.



Рис. 2. Кривые «є-Т» в исходном состоянии и кривые «о-є» при T=190°С в исходном состоянии и после выдержки для поликристаллов сплава Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5} (ат. %)

Как уже было упомянуто, для улучшения функциональных свойств сплава воспользовались выдержкой в мартенситном состоянии под нагрузкой ($\sigma_{\text{вн}}$ = 550 MПа, T = 150°C, t = 1 ч.), после которой значительно изменились как функциональные свойства, так и закономерности МП в сплаве. Во-первых, значительно повысился уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы. Во-вторых, в материале появилась полная обратимость на петле СЭ, т.е. наблюдается идеальная петля СЭ. Интервал развития СЭ предположительно составляет 40°C и начинается от температуры T = 170°C. Невозможность точного определения конца интервала развития СЭ связана с тем, что при длительном нахождении материала при температуре выше, чем температура выдержки в мартенсите, начинает происходить «деградация» полученного состояния и в конечном итоге СЭ исчезает. В-третьих, в материале реализуется такой эффект, как двусторонний эффект памяти формы (ДЭПФ) с величиной обратимой деформации 0,9%. ДЭПФ осуществляется в условиях отсутствия приложенных напряжений при циклах охлаждение/нагрев. В исходном состоянии при таких условиях образуется самоаккомодирующая структура, однако после выдержки в мартенсите, изначально при охлаждении формацию образца. Поскольку полученное состояние при высоких температурах (выше температуры выдержки в мартенсите) быстро деградирует, то было принято решение о проведении повторной выдержки в мартенсите с теми же условиями. Повторная выдержка в мартенсите возвращает материал в состояние со СЭ, однако большое количество ранее внесенных в материал дефектов во время высокотемпературных механических испытаний и повторной выдержки изменяют дальнейшую форму петли СЭ: значительно увеличиваются критические напряжения образования мартенсита σ_{cr} при той же температуре, сильно растет коэффициент деформационного упрочнения Θ и уменьшается обратимость.



2нт_{17.5} (ат. %) после выдерж. мартенсите

Выдержка в мартенситном состоянии способствует наведению ДЭПФ в поликристаллах. Видно, что после проведения повторной выдержки в мартенсите изменилась кривая ДЭПФ: температура начала МП сдвинулась выше, в сторону высоких температур, а само превращение стало «размытым». Это говорит о том, что повторная обработка привела к появлению большого количества дефектов, которые согласно [4] влияют на превращение таким образом, что оно «размывается» в интервале температур.

Заключение. Таким образом, показано, что, обработка, заключающаяся в выдержке в мартенситном состоянии под действием постоянных приложенных напряжений, приводит к значительным

изменениям функциональных свойств поликристаллов сплава Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5} (ат. %). В материале после обработки не только увеличиваются прочностные свойства высокотемпературной фазы, что является причиной появления СЭ, но и реализуется ДЭПФ с величиной деформации ~1%. Повторная выдержка в совокупности с не полностью обратимой петлей СЭ приводит к увеличению количества дефектов в материале и «размытию» ДЭПФ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Никелид титана. Медицинский материал нового поколения Томск: Изд. Томского университета, 2006. 296 с.
- On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni-Ti-based shape memory alloys // Acta Mater. - 2015. - V.90. - P.213-231.
- Deformation mechanism and stabilization of martensite in TiNi shpape memory alloy // J. Mater. Sci. Technol. – 2010. – V. 26. – P. 936–940
- Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы Успехи физических наук. – 2001. – Т.171. – №2. – С. 187-212

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

USE OF STATISTICAL CRITERIA FOR QUALITY EVALUATION OF DATA ON INORGANIC SUBSTANCES PROPERTIES

Тарасенко И.Д., Дударев В.А.

Tarasenko I.D., Dudarev V.A.

Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, berkut257@gmail.com

В современном мире в различных отраслях общепринятой тенденцией становится повсеместное применение методов машинного обучения для решения задач прогнозирования. Однако при использовании

этих методов анализа данных возникает много проблем, связанных как с качеством используемых данных, так и с особенностями применяемых методов. В этой работе затрагивается проблема качества исходных данных, так как многие алгоритмы машинного обучения чувствительны даже к единичным выбросам в данных. Встает проблема предварительной проверки данных на предмет выбросов и их очистки перед использованием алгоритмов машинного обучения.

In the modern world in different industries, a common trend is the widespread use of machine learning methods for solving problems of forecasting. However, when using these methods of data analysis there are many problems associated with the quality of the used data and methods. In this work address the issue of the quality of the source data, as many machine learning algorithms is sensitive to single outliers. This raises the problem of pre-test data on the outliers and clean them before using machine learning algorithms.

В наше время быстрыми темпами развивается вычислительная техника. Поэтому общепринятой тенденцией становится повсеместное применение методов машинного обучения для решения разнообразных задач прогнозирования. Например, в неорганической химии успешно осуществляют не только прогнозирование возможности образования вещества, но и оценивают их свойства. В настоящее время разработано множество баз данных, содержащих информацию о свойствах неорганических веществ [1]. Весь этот огромных массив информации необходимо проверять на наличие ошибочных данных.

В данной работе затрагивается проблема качества исходных данных, так как многие алгоритмы машинного обучения, например, широко используемый метод опорных векторов (SVM), являются чрезвычайно чувствительными даже к единичным выбросам в данных, используемых для обучения. При наличии выбросов в данных, эти алгоритмы становятся неэффективными, поэтому встает проблема предварительной проверки данных на предмет выбросов и их очистки перед использованием алгоритмов машинного обучения [2].

Для статистического анализа были взяты данные значений химического потенциала для неорганических веществ. Оценивали на грубую ошибку только один односторонний выброс вариационного ряда.

Одним из статистических критериев, позволяющих выявить аномальные измерения, является критерий Граббса. По данным значений химического потенциала был построен вариационный ряд. Проверяемая гипотеза H_0 заключается в том, что все $x_1, x_2, x_3, ..., x_n$, принадлежат одной генеральной совокупности. При проверке на выброс наибольшего значения выборки альтернативная гипотеза H_1 заключается в том, что x_1 , $x_2, x_3, ..., x_{n-1}$, принадлежат одному закону, а x_n – некоторому другому, существенно смещенному вправо. При проверке на выброс наибольшего или наименьшего значения выборки статистика критерия Граббса имеет вид [3]:

$$G_{MAKC} = \frac{(x_n - \overline{x})}{S}$$
(1.1)

$$G_{MHH} = \frac{(\overline{x} - x_1)}{S}$$
(1.2)

Максимальные и минимальные значения считаются выбросом, если G_{нивско} » G_{курит} или G_{жин} » G_{крит}, при заданном уровне значимости. Проверка выборки данных критерием Граббса не выявила выбросов в измерениях (рис. 1).

Вещество	Признак		Критерий Граббса			
AgMn2O4	4,45					
BaAl2O4	4,2	P=	0,95			
BaAm2O4	3,8	a=	0,05			
BaAu2O4	5,15	n=	775			
BaB2O4	5,3	x _{cp} =	3,6495			
BaBi2O4	4,15	S ² =	0,4605			
BaCe2O4	3,18					
BaCeAlO4	3,18		max	min		
BaCeCrO4	3,18	G=	2,9478	0,7067		
BaCeFeO4	3,18		Не ошибка	Не ошибка		
BaCeMnO4	3,18					
BaCr2O4	4,65	G _{крит} =	3,78			
BaDy2O4	3,21					
BaDyAlO4	3,21					
BaDyCoO4	3,21					
BaDyCrO4	3,21					

Рис. 1. Критерий Граббса.

Практически все значения нормально распределённой случайной величины лежат в интервале — Зо < x̄ < Зо. Вероятность того что это значение лежит в указанном интервале приблизительно 0,9973 (при условии, что величина истинная, а не полученная в результате обработки выборки) [4].

$\mathbf{P} = (-\sigma < \overline{\mathbf{x}} < \sigma) = 0,683$	(2.1
$\mathbf{P} = (-2\sigma < \overline{\mathbf{x}} < 2\sigma) = 0,954$	(2.2)
$\mathbf{P} = (-3\sigma < \overline{\mathbf{x}} < 3\sigma) = 0,997$	(2.3

Почти достоверно, случайная величина (ошибка) не отклонится от математического ожидания по абсолютной величине больше чем на 0,003. Это предположение называют правилом трех сигм [5].

$$3\sigma < |\mathbf{x}_{n} - \overline{\mathbf{x}}| \tag{2.4}$$

Данные значений химического потенциала также были проверены с помощью правила трех сигм. Максимальное и минимальное значения оказались значимыми (рис. 2), т.е. не попали в зону выброса.

Вещество	Признак	[Травило 3 си	1FM	
AgMn2O4	4,45				
BaAl2O4	4,2	n=	775		
BaAm2O4	3,8	x _{cp} =	3,6495		
BaAu2O4	5,15	S ² =	0,4605		
BaB2O4	5,3	S=	0,6786		
BaBi2O4	4,15				
BaCe2O4	3,18		max	min	
BaCeAlO4	3,18	$ \mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{cp} =$	2,0005	0,4795	
BaCeCrO4	3,18		Не ошибка	Не ошибка	
BaCeFeO4	3,18				
BaCeMnO4	3,18	3σ=	2,0358		
BaCr2O4	4,65				
BaDy2O4	3,21				
BaDyAlO4	3,21				
BaDyCoO4	3,21				
BaDyCrO4	3,21				

Рис. 2. Проверка выборки правилом трех сигм.

Согласно критерию Шовене элемент выборки x_{t} , объема п является выбросом если вероятность его отклонения от среднего значения не больше $\frac{1}{12m}$.

$$K = \frac{(x_i - \overline{x})}{S}$$
(3.1)

Если *К* >> *К**, (*К**- критическое значение из таблицы Шовене) то значение *ж*_i должно быть признано ошибкой (выбросом).

Вещество	Признак	Критерий Шовене			
AgMn2O4	4,45				
BaAl2O4	4,2	P=	0,95		
BaAm2O4	3,8	a=	0,05		
BaAu2O4	5,15	n=	775		
BaB2O4	5,3	x _{cp} =	3,6495		
BaBi2O4	4,15	S=	0,4605		
BaCe2O4	3,18				
BaCeAlO4	3,18		max	min	
BaCeCrO4	3,18	К=	4,3439	1,0413	
BaCeFeO4	3,18		Выброс	Не ошибка	
BaCeMnO4	3,18				
BaCr2O4	4,65	К _{крит} ≈	3,47		
BaDy2O4	3,21				
BaDyAlO4	3,21				
BaDyCoO4	3,21				
BaDyCrO4	3,21				

Рис. 3. Проверка выборки критерием Шовене.

После проверки представленной выборки данных с помощью критерия Шовене был обнаружен один выброс справа (максимальное значение) (рис. 3).

Для проверки данных значений химического потенциала для неорганических веществ были использованы критерии Граббса, Шовене и правило трех сигм. Проверка проводилась для обнаружения одностороннего выброса в генеральной совокупности. На основании проведенных расчетов выявлено, что критерии могут давать разную оценку данным из представленной генеральной совокупности. В связи с отличающимися результатами, полученными разными методами, необходим механизм их обобщения для принятия окончательного решения относительно наличия выброса. Был применен механизм голосования по большинству трех статистических критериев. На основании этого голосования был сделан вывод, что вариационный ряд принадлежит одной генеральной совокупности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Поляков Е.А., Масютин В.В., Дударев В.А. Компьютерное конструирование неорганических соединений на основе интегрированной информационной системы // Прикладная информатика, №4(40), 2012, с. 38–43.
- 2. Киселева Н.Н., Дударев В.А. База данных "Информационные ресурсы неорганической химии и материаловедения" // Информационные технологии, №12, 2010, с. 63 66.
- 3. Тарасенко И.Д., Дударев В.А. Использование статистических критериев для оценки качества данных (на примере данных по свойствам неорганических веществ) // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. Том 12, № 3, 2017, с.101-105
- 4. Боровиков В. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: 2-е изд. СПб: Питер, 2003. 688 с.
- 5. Буховец А.Г., Москалев П.В., Богатова В.П., Бирючинская Т.Я. Статистический анализ данных в системе R. Воронеж: ВГАУ, 2014. 124 с.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА УПРУГИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ELASTIC COMPOSITE ELEMENTS DESIGN FEATURES

Татусь Н.А, Полилов А.Н.

Tatus N.A., Polilov A.N.

Россия, Институт машиноведения им.А.А.Благонравова РАН, nikalet@mail.ru

Рассмотренные в докладе 3 задачи представляют не только научный, но и педагогический интерес, так как позволяют на простых примерах пояснить особенность расчета упругих элементов на прочность при заданной жесткости. Именно с развитием композитных технологий возвращается интерес к профилированным равнопрочным балкам (задача 1), композитные технологии заставляют обратиться к Природе за опытом по созданию рациональных структур: ветвления (задача 2), расположения волокон в зоне

сучка, упрочнения трубчатых стеблей бамбука и др. Возник уже международный термин: «Bio-inspired method» – метод, подсказанный Природой. Анализ подобных – с виду простейших – задач привел к неожиданным ограничениям на принципиальную возможность проектирования равнонапряженных балок в принятой линейной постановке (задача 3).

The problems considered in the report are not only scientific field, but also pedagogical, since they allow to explain on simple examples the peculiarity of design of elastic elements for strength at a given stiffness. With the development of composite technologies returns interest in profiled, equal-strength beams (case 1), composite technologies make it necessary to apply to Nature for the creation of rational structures: branching (case 2), fiber placement in the knot zone, strengthening of bamboo. "Bio-inspired method" is a well-known method for design the different structures. The analysis of same problems led to unexpected limitations on the principal possibility of designing equally stressed beams in the accepted linear formulation (case 3).

Профилированная балка констэра (рис. 1) с постоянной площадью сечения [1] – наилучший вариант формы равнопрочных композитных балок, в которой число волокон сохраняется в каждом сечении. При заданной жесткости и прочности такая балка за счет формы обеспечивает троекратное снижение массы. Податливость её (в идеальном случае) втрое выше, чем у прямоугольной. За счет низкого модуля упругости, высокой прочности и низкой плотности стеклопластика профилированные композитные упругие элементы могут обеспечить снижение массы в 20 раз по сравнению со стальным аналогом. Показано также, что только за счет формы любая идеальная равнопрочная балка при заданной жесткости и несущей способности обеспечивает снижение массы в три раза [2].



Рис. 1. Схема консольной балки констэра с концевым участком постоянной ширины и толщины

Размеры сечения балки-констэры (ширины *w* и высоты *h*) по длине *L* приняты изменяющимися по степенным законам:

$$w(x) = w(0) \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{\alpha}; \ h(x) = h(0) \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{\beta}.$$
 (1)

Из условий постоянства площади *S(x)* поперечного сечения:

$$S(0) = S(x) \Longrightarrow \alpha + \beta = 0, \qquad (2)$$

и одинаковости напряжений в каждом сечении:

$$\sigma(0) = \sigma(x) \Longrightarrow \alpha + 2\beta = 1, \tag{3}$$

однозначно находятся степенные коэффициенты: $\alpha = -1, \ \beta = 1$. (4)

Правило Леонардо о сохранении суммарной площади поперечного сечения ветвей (5) при ветвлении приводит в пределе к полной аналогии с балкой констэра [3]. Оказалось, что при сохранении прочности максимальное увеличение изгибной податливости обеспечивает ветвление ровно на 3 части. Фрактальное ветвление на нецелое число ветвей с сохранением равнонапряженности и суммарной площади сечений даёт полный аналог с балкой констэра и обеспечивает рост податливости в три раза при сохранении прочности. Ветвящиеся упругие элементы (типа веника, плавника рыбы) могут из области абстрактного интереса перейти в плоскость практического применения в качестве упругого элемента для станций космического базирования. Тем более, что благодаря низкой энергоемкости производства, изготовление композитных элементов любых размеров возможно из полуфабрикатов (волокна, смола) непосредственно в орбитальных лабораториях.

$$d^{2} = \sum_{i=1}^{N} d_{i}^{2}.$$
 (5)

где *d* – диаметр ствола дерева на участке *L* (рис. 2.)

*d*_i – диаметр ветви после ветвления,

N – количество ветвей после ветвления.



Рис. 2. Схема изменения числа ветвей для роста податливости при условии равнонапряженности

Недавно Г.П.Черепанов [4] вернулся к задаче Галилея о форме тяжелой равнопрочной балки. Поскольку теоремы существования для подобных форм нет, Черепанов утверждает, что любое решение подобной задачи «подобно нахождению золотого самородка». Попытка применить полученные результаты для балки констэра или для идеально ветвящихся структур привела к неожиданному парадоксу. Тяжелая балка констэра с постоянной погонной массой (6) или под действием равномерной ветровой нагрузки имеет «бесконечный» прогиб, т.е. в линейной постановке интегралы, описывающие прогиб, расходятся. Численное решение МКЭ (без гипотез о плоских сечениях или малых прогибах) приводит к такой же расходящейся процедуре. Необходима, видимо, уточненная, нелинейная постановка задачи, но таких аналитических решений пока нет. Известно лишь решение А.Н.Крылова для эластики Эйлера. Однако отсутствие решения не означает отсутствия практической реализации таких решений. Ветвящаяся крона дерева под действием ветра способна на «бесконечный» прогиб, когда ветви располагаются вдоль направления ветра, что сильно снижает ветровую нагрузку, и дальнейший прогиб становится невозможным. Это, так называемая, «стратегия гибкости» - одна из двух (наряду со «стратегией стойкости») выбираемых растением для борьбы с ураганами.

Из условия равнопрочности для тяжелой балки второе уравнение для нахождения степенных коэффициентов:

$$\sigma(0) = \sigma(x) \Longrightarrow \alpha + 2\beta = 2, \qquad (6)$$

откуда, с учетом условия постоянства площади поперечного сечения (2)

$$\alpha = -2, \quad \beta = 2 \tag{7}$$


Рис. 3. Прямые в координатах α - в, соответствующие: заданной жесткости - 1, равнопрочности - 2, разным фиксированным массам - 3-6 и постоянной площади сечения – 5, равнопрочность при распределенной нагрузке – 7, т.А – балка констэра, нагруженная силой

(рис. 2), т.В – балка констэра под распределенной нагрузкой

Прямая 1 ограничивает сверху возможные проекты: на ней прогиб обращается в бесконечность, а выше неё – становится отрицательным (!?). Точки на каждой из прямых 3-6 соответствуют проектам с одинаковой массой (больше или меньше, чем соответствующая прямоугольная балка). Пересечение прямых 2 и 5 определяют параметры для идеальной балки констэра. Но на прямой 6 масса обращается в бесконечность (а ниже прямой 6 – становится отрицательной, что говорит о некорректности постановки задачи). Таким образом, «конус», образованный прямыми 1 и 6, ограничивает область допустимых проектов. Равнопрочная для равномерной нагрузки балка с параметрами $\beta = 2$; $\alpha = -2$ оказывается вне этого «конуса» и для такого рода ажурных балок необходим уточненный анализ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Полилов А.Н., Татусь Н.А., Плитов И.С. Оценка влияния разориентации волокон на жесткость и прочность профилированных композитных элементов//Проблемы машиностроения и надежности машин. 2013. №5. С. 58 - 67.
- Татусь Н.А., Полилов А.Н. Профилированные балки. Этюд об одной трети. В сборнике: XXVI Международная Инновационно-ориентированная конференция молодых учёных и студентов МИКМУС-2014 Труды конференции. 2015. С. 210-214.
- 3. Полилов А.Н., Татусь Н.А. Проектирование разветвляющихся или профилированных композитных элементов по аналогии со структурой кроны дерева// Проблемы машиностроения и надежности машин (Машиноведение). 2017. № 4. С. 112-117.
- Черепанов Г.П. Равнопрочный тяжелый брус: решение проблемы Галилея//Физическая мезомеханика. 2016. Т. 19. № 1. С. 84-88.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ SIC ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА

LUMINESCENT PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SIC COVERS OBTAINED BY THE METHOD OF GAS-PHASE SYNTHESIS

Терещенко А.Н., Ершов А.Е., Шикунов С.Л.

Tereshchenko A.N., Ershov A.E., Shikunov S.L.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела РАН, tan@issp.ac.ru

Представлены результаты комплексного исследования морфологии и люминесцентных свойств поликристаллических SiC покрытий, полученных при реакции расплава (или паров) кремния и углерода на подложке. Варьирование параметрами роста SiC (давление паров, соотношение концентраций реагентов, температура и т.д.) позволяет контролируемым образом получать различные поликристаллические SiC структуры, отличающиеся как размером кристаллитов, их политипом, так и люминесцентными свойствами. На основе полученных экспериментальных данных обсуждаются условия кристаллизации SiC структур, демонстрирующих аномально высокий квантовый выход излучения, природа излучающих центров и механизмы их формирования.

The results of comprehensive study on the morphology and luminescent properties of polycrystalline SiC covers obtained under the reaction of a melt (or vapors) of silicon with carbon on a substrate are presented. The variation of SiC growth parameters (vapors pressure, the ratio of reagents concentration, temperature, etc.) permits to obtain various polycrystalline SiC structures different both in the sizes of crystallites, their polytype and luminescent properties by a controlled method. On the basis of the obtained experimental data the crystallization conditions of the SiC structures demonstrating abnormally high quantum radiation yield, the nature of the emitting centers and the mechanisms of their formation are discussed.

Карбид кремния (SiC), как широкозонный полупроводник с уникальными свойствами, находит широкое применение в различных технических задачах (например, защитные покрытия для различных керамик), перспективен для высокотемпературной и радиационно стойкой силовой электроники, оптических приложений и т.п. В последнее время в ИФТТ РАН был разработан и развит метод создания поликристаллических карбидокремниевых покрытий путем реакции расплава (или паров) кремния и углерода, образовавшегося при расщеплении молекул углеводорода [1, 2]. Данный метод обладает рядом достоинств, такими как дешевизна, контролируемое создание покрытий нужной морфологии и с заданным размером зерна, возможность использования различных подложек и т.д. Кроме того, как нами было обнаружено ранее [3], в процессе синтеза поликристаллических покрытий данным методом в некоторых зернах происходит спонтанное образование локальных областей с аномально высоким квантовым выходом излучения в видимой области. В данной работе приводятся результаты исследования излучательных свойств SiC покрытий, синтезированных при различных условиях. В качестве подложек были использованы графит, силицированный графит и керамические подложки с различным содержанием Si. Варьирование параметрами роста SiC (давление паров, соотношение концентраций реагентов, температура и т.д.) позволяет контролируемым образом получать различные поликристаллические SiC структуры, отличающиеся как размером кристаллитов, их политипом, так и



Рис.1. Изображения сканирующей электронной микроскопии различных поликристаллических SiC покрытий

люминесцентными свойствами. Для примера на рисунке 1 показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) различных поликристаллических SiC структур. Показанные на рис.1 SiC покрытия получены при температуре 1500°C на керамической подложке с содержанием Si около 50%, т.е. при реакции расплава кремния и углерода. Хорошо видно, что полученные SiC покрытия могут представлять собой как сильно развитую трехмерную структуру (рис.1 - слева), так и отдельные кристаллиты различных размеров и формы (рис.1 – средний и правый рисунки).

Несмотря на то, что показанные на рис.1 SiC структуры относятся к одному политипу (3 *C*-SiC - по данным рентгенографических исследований), их спектры фотолюминесценции (ФЛ) демонстрируют существенные различия при комнатной температуре. Так, при увеличении размеров кристаллитов происходит гашение коротковолновой части спектра люминесценции и в спектре начинает доминировать длинноволновая часть (рис.2). Следует заметить, что исследования спектров ФЛ всех полученных *3C*-SiC структур показали, что их низкотемпературные спектры (в диапазоне 4.2-150K) абсолютно идентичны и представляют собой хорошо известную рекомбинацию донорно-акцепторных пар N-Al в *3C*-SiC. Кроме того, низкотемпературные спектры ФЛ всех покрытий из кубического политипа карбида кремния не зависят ни от их морфологии, ни от размеров отдельных кристаллитов SiC. Таким образом, в работе обнаружена и обсуждается корреляция интенсивности люминесценции с максимумом в диапазоне 640нм – 660нм с общей площадью поверхности кристаллитов и структурой их поверхности. Установлено, что данные центры излучения связаны с поверхностными дефектами, идентичными тем, что возникают при формировании пористого SiC.

В то время как увеличение продолжительности синтеза приводит к росту толщины SiC покрытий, увеличение температуры синтеза ведет к изменениям структуры покрытий, формы, размеров кристаллитов, а также их излучательных свойств. В связи с этим, второй важной частью данной работы является обсуждение условий кристаллизации SiC данным методом для получения локальных областей внутри зерен с аномально высоким квантовым выходом излучения и исследование возможных механизмов наблюдаемых излучательных переходов. Для примера на рис.3 показана топография поверхности кристалла SiC (изображение CЭМ) и соответствующая картинка катодолюминесценции. Нужно заметить, что контуры люминесцирующей области совпадают с рельефом образца, который определяется ростовыми особенностями. Другими словами, образец не является монолитным, а растет послойно. Из люминесцирующего слоя (представленного на рис.3), а также из соседнего слоя, не демонстрирующего никакой люминесценции, методом FIB (focused ion beam - фокусированный ионный пучок) были изготовлены поперечные срезы, которые исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии высокого



Рис.2. Примеры поликристаллических SiC структур с соответствующими им спектрами фотолюминесценции. Спектры ФЛ сняты при комнатной температуре. ФЛ возбуждалась He-Cd лазером с длиной волны 325нм и мощностью накачки 5 мВт/мм².



Рис.3. Две картинки иллюстрируют топографию поверхности кристаллов SiC (изображение CЭМ) и соответствующую картинку катодолюминесценции. Хорошо видно, что только часть образца демонстрирует катодолюминесценцию, хотя весь образец рос в идентичных условиях.

разрешения с возможностью определения кристаллической структуры исследуемой области образца. С помощью ПЭМ высокого разрешения поперечного среза, взятого из нелюминесцирующего слоя, показано, что данный слой представляет собой модификацию 4H-SiC. Установлено, что локальные области с аномально высоким квантовым выходом излучения при комнатной температуре в зеленой области (520нм) представляют собой гетероструктуру 4H-SiC /3C-SiC/4H-SiC с толщиной кубической области около 2нм, т.е. «чисто структурную» квантовую яму. Предположительный механизм наблюдаемой эффективной излучательной рекомбинации заключается в непрямом экситонном переходе в гетероструктуре 4H-SiC /3C-SiC/4H-SiC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-02-08925-А, «Исследование структуры и светоизлучающих свойств систем на основе гетероструктур политипов карбида кремния»)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. ФИЛОНОВ К.Н., КУРЛОВ В.Н., КЛАССЕН Н.В., КУДРЕНКО Е.А., ШТЕЙНМАН Э.А., ИЗВЕСТИЯ РАН, СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2009, Т.73. №10, 1457.
- ШИКУНОВ С.Л., ФИЛОНОВ К.Н., ЕРШОВ А.Е., КЛАССЕН Н.В., КУРЛОВ В.Н. "ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ" - МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, № 5, 2012, С. 51
- STEINMAN E. A., YAKIMOV E. B., FILONOV K. N., TERESHCHENKO A. N., JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, 281, 2011, P. 012019

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РТУТИ TO THE ISSUE OF THE EFFECT OF OXYGEN ON THE SURFACE TENSION OF MERCURY

Узденова А.Н., Хибиев А.Х., Альбердиева Д.Х., Алчагиров Б.Б.

Uzdenova A.N., Khibiev A.Kh., Alberdieva D.H., Alchagirov B.B.

Россия, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, alchg@kbsu.ru

В работе изучено влияние кислорода на поверхностное натяжение высокочистой ртути при комнатных температурах. Показано, что в условиях вакуума поверхностное натяжение ртути составляет 475 ± 4 мH/м и остается достаточно стабильным за все время измерений около 20 часов. После напуска кислорода в измерительную ячейку и началом экспонирования поверхности ртути в кислороде поверхностное натяжение ртути быстро понижается до 360 мH/м и в дальнейшем остается практически постоянным и равным около 330 мH/м. В работе даются возможные объяснения полученным результатам, а также их обсуждение и сопоставление с литературными данными.

The effect of oxygen on the surface tension of high-purity mercury at room temperatures has been studied. It is shown that under vacuum conditions the surface tension of mercury is

475 ± 4 mN/m and remains fairly stable for the entire measurement period of about 20 hours. After the oxygen is introduced into the measuring cell and the surface of the mercury surface in oxygen begins to be exposed, the surface tension of mercury rapidly decreases to 360 mN/m and then remains practically constant at about 330 mN/m. The paper gives possible explanations for the obtained results, as well as their discussion and comparison with the literature data.

Эксплуатация различных приборов и технических устройств с ртутью осуществляется в самых различных условиях, поэтому изучение влияния газовой среды и паров на теплофизические свойства ртути остается актуальной задачей [1-4]. Но в литературе отсутствуют достаточно надежные данные, позволяющие однозначно судить о степени кислорода на поверхностное натяжение (ПН) ртути [5-6]. В связи с этим в данной работе ставится задача экспериментального изучения влияния кислорода на поверхностное натяжение высокочистой ртути.

В опытах использовалась ртуть марки P-O с содержанием 99,9997% Hg. Перед измерениями ПН известным методом большой лежащей капли [7] ртуть заводской поставки подвергалась сверхвысоковакуумной дистилляции и «отгонке» ее в стеклянные ампулы, которые затем напаивались на измерительную ячейку для изучения металлов с повышенной упругостью собственных насыщенных паров [8]. Для предотвращения распыления ртути и преждевременного контакта ее с атмосферным воздухом и кислородом внутри ампулы ртуть блокировалась тонкой полусферической стеклянной перегородкой, а также закладывался металлический «боек» в стеклянной «рубашке» для последующего вскрытия ампулы с ртутью в вакууме, внутри самой измерительной ячейки. Аналогичным образом готовилась и стеклянная ампула емкостью около 1 литра, которая после предварительной термообработки в высоком вакууме заполнялась сертифицированными кислородом и напаивались на измерительную ячейку. Экспериментальная установка и методика измерений ПН ртути приводится в работах [9-11].

Результаты измерения влияния кислорода на ПН ртути при температуре 293 К, полученные в непрерывном режиме в вакууме (1180 мин) и атмосфере кислорода (1460 мин) на одной и той же поверхности капли ртути, графически представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 видно, что в условиях вакуума поверхностное натяжение ртути составляет 475 ± 4 мН/м и остается достаточно стабильным за все время измерений в вакууме (1180 мин). Следует обратить внимание на то, что через 1 час после начала измерений в вакууме первоначальная капля была обновлена и образована новая. При этом ПН ртути не изменилось, как не изменилось оно и после продолжения опытов на следующий день 11 августа 2016 года, т.е. в общей сложности

в течение двух суток, что свидетельствует о надежности и чистоте экспериментов.



Рис. 1. Зависимость от времени поверхностного натяжения высокочистой ртути в вакууме при 293 К

После напуска кислорода в измерительную ячейку и началом экспонирования поверхности ртути в чистом кислороде при его давлении около нормального атмосферного, ПН ртути начало понижаться до 360 мН/м. Через два часа оно окончательно стабилизировалось и в дальнейшем осталось постоянным и равным около 330 мН/м, рис.2.





В работе даются возможные объяснения полученным результатам, а также обсуждение и сопоставление их с литературными данными.

Выводы:

1. Изучено влияние кислорода на поверхностное натяжение высокочистой ртути при комнатных температурах. Показано, что в условиях вакуума поверхностное натяжение ртути составляет 475 ± 4 мH/м.

 В атмосфере кислорода поверхностное натяжение ртути понижается до 360 мН/м и в дальнейшем остается практически постоянным и равным около 330 мН/м.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата: АН КазССР, 1971,

391 c.

- 2. Lankhorst M. H. R., Keur W., van Hal H. A. M. Amalgams for fluorescent lamps. Pt II. The systems Bi-Pb-Hg and Bi-Pb-Au-Hg J. Alloys and Compounds. 2000. V. 309. N 1-2. C. 188 196.
- 3. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 312 с.
- 4. Walther Thomas, Fry Edward S. Mercury the Rosetta stone of physics? J. Opt. B. 2002. V. 4. N 4, Pp. S376-S383. Англ.
- Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Фокин Л.Р., Горчханов В.Г. Состояние исследований температурной зависимости поверхностного натяжения ртути // Труды II Международной научно-технической конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ»: 28– 30 ноября 2012 г. СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ. – С. 327 – 347.
- 6. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nr. 34. S. 1223. Weinheim: Verlag Chemie, 1968.
- 7. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ. 2000. 94 с.
- 8. Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б, Хоконов Х.Б. Прибор для изучения поверхностного натяжения жидких металлических растворов с повышенной упругостью собственных паров. Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 138 141.
- 9. Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Горчханов В.Г., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Афаунова Л.Х., Элимханов Д.З. Поверхностное натяжение ртути в атмосфере воздуха // Вестник АН ЧР. 2016. № 1 (30). С. 5–13.
- Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. Автоматизированная экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов // Приборы. 2017. № 2 (200). – С. 18 – 28.
- 11. Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Кегадуева З.А., Коков А.А., Коков З.А. Программно-аппаратный комплекс для автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов методом лежащей капли // Доклады АМАН, (Доклады Адыгской Международной академии наук). 2015. Т. 17. № 2. С. 63-69.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕР КОЛЕБАНИЙ ВЯЗКОУПРУГИХ ТРУБОПРОДОВ С ЖИДКОСТЬЮ NUMERICAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF RHEOLOGICAL PARAMETERS ON THE CHARACTER OF VIBRATIONS OF VISCOUS-ELASTIC PIPELINES WITH LIQUIDITY NONLINEAR OSCILLATIONS OF VISCOELASTIC PIPELINES

Худаяров Б.А., Кучаров О.Р.

Khudayarov B.A., Kucharov O.R.

Узбекистан, г.Ташкент, Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства, bakht-flpo@yandex.ru

Аннотация. В работе решается задачи о колебаниях прямолинейных участков трубопровода на базе теории балок. Разработана математическая модель динамики прямого вязкоупругого трубопровода при протекании через него пульсирующей жидкости. С помощью метода Бубнова – Галеркина математическая модель задачи сводится к решению системы обыкновенных интегро-дифференциальных уравнений, где независимой переменной является время. Решение интегро-дифференциальных уравнений определяются численным методом, основанным на исключении особенности в ядре релаксации интегрального оператора. Согласно численного метода относительно неизвестных получены систему алгебраических уравнений. Для

решения системы алгебраических уравнений используется метод Гаусса. Разработан вычислительный алгоритм, для решения задач динамики вязкоупругих трубопроводов с протекающей жидкости. Показано, что учет вязкоупругих свойств материала трубопровода приводит к уменьшению амплитуды и частоты колебаний на 20-40%. Увеличение значения частоты пульсации жидкости и коэффициента возбуждения приводит к колебательному движение с интенсивно нарастающими амплитудами, которое может привести к разрушению конструкции.

Abstract. In work is solved the problem of vibrations of a straight pipeline sections on the basis of the theory of beams. Developed the mathematical model of the dynamics of viscoelastic direct pipeline is developed when the flow through it to the pulsating fluid. Using the method of Bubnov – Galerkin mathematical model of the problem is reduced to solution of system of ordinary integro-differential equations where the independent variable is time. The solution of integro-differential equations are determined using a numerical method, based on the exception features in the-relaxation of the integral operator. According to the numerical method is relatively unknown, the resulting system of algebraic equations. To solve the system of algebraic equations we use the method of Gauss. Developed computational algorithm for solving problems of dynamics of a viscoelastic pipeline with flowing fluid. It is demonstrated that the viscoelastic properties of pipeline material leads to a decrease in the amplitude and oscillation frequency by 20-40%. The increase in the frequency of pulsation of the fluid and the coefficient of excitation leads to an oscillatory motion with rapidly growing amplitudes, which can lead to destruction of the structure.

Ключевые слова: моделирование, вязкоупругость, интегро-дифференциальные уравнение, численный метод, трубопровод, пульсация жидкости, колебательный процесс.

Key words: modeling, viscoelasticity, integro-differential equation, numerical method, pipeline, surge liquid, the oscillating process.

В настоящее время нефтегазовая промышленность часто сталкивается с проблемами ремонта, реконструкции и восстановления трубопроводов из-за воздействия на них различных внешних факторов. Одним из путей решения данной проблемы является применение современных, ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий, к которым можно отнести использование неметаллических, в частности, полимерных композиционных материалов [1-3].

Настоящая работа посвящена решению вышеназванных задач и поэтому ее тематика весьма актуальна.

Целью данной работы является создание математической модели, численного алгоритма и компьютерной программы для решения задачи о колебаниях вязкоупругих трубопроводов на базе теории балок [4, 5].

Постановка задачи и методы решения

Рассмотрим вязкоупругий трубопровод в виде прямой однопролетной шарнирно опертой с обоих концов балки. Выберем прямоугольную систему координат так, чтобы ось х проходила через центры тяжести сечений трубы в опорах, которым соответствуют координаты x = 0 и x = L. Перемещения точек оси трубопровода по оси z представляют неизвестную функцию прогибов w(x,t). Скорость течения жидкости вдоль оси трубопровода – V. Продольные колебания трубопровода не рассматриваются.

Уравнение колебаний трубопровода имеет вид

$$EJ(1-R^*)\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + m_1(L-x)\frac{\partial V}{\partial t}\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (m_1V^2 + pF)\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + 2m_1V\frac{\partial^2 w}{\partial x\partial t} + (m_1 + m_2)\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0.$$
⁽¹⁾

Здесь *E* – модуль упругости материала трубы; *J* – момент инерции сечения трубы; *E*/и *L* – жесткость и длина консоли; *x* – независимая переменная, продольная осевая координата трубы; m_1 – масса жидкости на единицу длины трубы; m_2 – масса трубы на единицу длины; *F* – площадь поперечного сечения трубы; *p*

- внутреннее рабочее давление; R^* - интегральный оператор вида: $R^* \varphi(t) = \int_0^t R(t-\tau)\varphi(\tau)d\tau$;

R(t- au) – ядро релаксации.

Приближенное решение уравнения (1) будем искать в виде:

$$w(x,t) = \sum_{n=1}^{N} w_n(t)\phi_n(x), \qquad (2)$$

где функции $\phi_n(x)$ подобраны так, чтобы каждый член суммы (2) удовлетворял граничным условиям, а $w_n(t)$ - некоторые функции, подлежащие к определению.

Скорость пульсирующей жидкости V(t) предполагается гармонически колеблющейся, и имеет следующий вид [4]:

$$V(t) = \upsilon_0 (1 + \mu_1 cos \varpi t),$$

$$V^2(t) \approx \upsilon_0^2 (1 + 2\mu_1 cos \varpi t),$$
(3)

здесь \mathcal{U}_0 - постоянная скорость жидкости, μ_1 - коэффициент возбуждения, arpi - частота пульсации жидкости. Эта пульсирующая скорость потока появляется как параметрический член возбуждения в уравнении движения и может привести к неограниченному возрастанию амплитуды параметрических колебаний и наступлению явления параметрического резонанса.

Подставляя (2) в уравнение (1) и применяя к этому уравнению метод Бубнова-Галеркина, получим систему интегро-дифференциальных уравнений (ИДУ) относительно коэффициентов (2). Введя следующий безразмерный параметр w/L и сохраняя прежние обозначения, систему ИДУ сводим к уравнению относительно W_k :

$$\begin{split} \ddot{w}_{k} + 2\upsilon\sqrt{\beta_{12}} \left(1 + \mu\cos\omega\tau\right) \sum_{n=1}^{N} \dot{w}_{n}\gamma_{nk} + \left(1 - R^{*}\right)k^{4}\pi^{4}w_{k} + \\ + \left[\mu\upsilon\sqrt{\beta_{12}} \left(1 - \xi\right)\omega\sin\omega\tau - \upsilon^{2} \left(1 + \mu\cos\omega\tau\right)^{2} + T_{1}\right]k^{2}\pi^{2}w_{k} = 0. \end{split}$$
(4)
$$w_{n}(0) = w_{0n}; \quad \dot{w}_{n}(0) = \dot{w}_{0n}. \\ 3_{\text{десь}} \qquad \xi = \frac{x}{L}, \qquad \upsilon = \upsilon_{0}L\left(\frac{m_{1}}{EL}\right)^{0.5}, \qquad T_{1} = pF\frac{L^{2}}{EJ}, \quad \beta_{12} = \frac{m_{1}}{m_{1} + m_{2}}, \\ \tau = \frac{t}{L^{2}}\left(\frac{EL}{m_{1} + m_{2}}\right)^{0.5}, \qquad \omega = \overline{\omega} \cdot L^{2}\left(\frac{m_{1} + m_{2}}{EJ}\right)^{0.5} - \text{безразмерные параметры.} \end{split}$$

Численные результаты

Решение ИДУ (4) находится численным методом, основанным на использовании квадратурных формул [6-9]. На основе этого метода описан алгоритм численного решения системы (4). Интегрируя систему (4) два раза по t, можно записать ее в интегральной форме и с помощью рационального преобразования исключим слабо-сингулярные особенности интегрального оператора R. Затем, полагая $t=t_i$, $t_i=i\Delta t$, i=1,2,... ($\Delta t = const$) и заменяя интегралы квадратурными формулами трапеций для вычисления $w_{ik} = w_k(t_i)$, получим рекуррентные формулы для ядра Колтунова-Ржаницына.

Таким образом, согласно численному методу относительно неизвестных получим систему алгебраических уравнений. Для решения системы используется метод Гаусса. На базе разработанного алгоритма создан пакет прикладных компьютерных программ. Результаты вычислений отражаются графиками, приведенными на рис.1,2.

На рис. 1,2 помещены результаты вычислений, относящиеся к прямолинейному участку трубопровода, в котором протекает жидкость. При этом пренебрегаем кориолисовой силой. Решение рассмотренной задачи позволяет также исследовать колебательное движения, сопровождающиеся прощелкиванием трубы и представляющие собой опасность в отношении развития усталостных трещин.

На рис. 1 изображен закон распределения прогиба трубопровода с учетом вязкоупругих свойств материала и показано его развитие во времени. Для упругих трубопроводов колебания носят практически периодический характер. Как видим, с учетом вязкоупругого свойства материала конструкций амплитуда колебаний резко снижается. Между тем влияние вязкоупругого свойства материала трубопровода на амплитуду колебаний трубопровода в начальном процессе (участок кривой *и*(τ) в диапазоне 0≤τ≤0,2) проявляется в существенно меньшей степени. Начиная с τ≥0,2 вязкоупругие свойства материала существенно влияют на колебательный процесс трубопровода. Анализ результатов показывает, что увеличение параметра вязкости А приводит к затуханию колебательного процесса.

На рис. 2 показана зависимость прогиба трубы $\frac{w}{L}$ (L – длина консоли) от безразмерного времени au

при различных значениях отношения масс \mathcal{B}_{12} . Отношение масс \mathcal{B}_{12} изменяется, вообще говоря, от нуля до единицы. При вычислениях принято \mathcal{A} =0,05, \mathcal{T}_1 =1, ξ =0,1, υ =1,5, ω =5. Кривая 1 отвечает случаю \mathcal{B}_{12} =0,1, кривая 2 - \mathcal{B}_{12} =1. Судя по графику, с увеличением параметра \mathcal{B}_{12} амплитуда и частота колебаний резко меняются. Это объясняется тем, что с ростом параметра \mathcal{B}_{12} уменьшается масса трубы на единицу длину, т.е. уменьшается толщина трубы. Поэтому рост параметра \mathcal{B}_{12} приводит к возрастанию амплитуды и частоты колебаний.



Рис.1. Влияние вязкоупругого свойства материала конструкций на амплитуды прогиба. A=0(1); 0,05(2); 0,1(3); α=0,25; в=0,001; ξ=0,5; T₁=2; в₁₂=0,1; υ=1,5; ω=2,5.



Рис. 2. Зависимость прогиба трубы от безразмерного времени τ при *β*₁₂: *β*₁₂=0,1(1); *β*₁₂=1(2); *А*=0,05; *α*=0,25; *β*=0,001; *T*₁=1; *ξ*=0,1; *υ*=1,5; *ω*=5.

Исследования показали, что результаты численного моделирования согласуются с известными результатами работ [4, 5].

Выводы. Разработана математическая модель динамики прямого вязкоупругого трубопровода при протекании через него пульсирующей жидкости. Разработан вычислительный алгоритм для решения задач динамики вязкоупругих трубопроводов с протекающей жидкостью. На основе разработанного вычислительного алгоритма создан пакет прикладных компьютерных программ, позволяющий исследовать колебательные процессы вязкоупругих трубопроводов с протекающей пульсирующей газо-жидкостью. Учет вязкоупругих свойств материала трубопровода приводит к уменьшению амплитуды и частоты колебаний на 20-40%. Увеличение значения частоты пульсации жидкости и коэффициента возбуждения приводит к колебательному движению с интенсивно нарастающими амплитудами, которое может привести к разрушению конструкции. Полученные результаты численного моделирования могут быть использованы в предприятиях нефтегазовой отрасли, а также проектными организациями.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Аношкин А.Н., Зуйко В.Ю., Иванов С.Г. Расчет напряженно-деформированного состояния и прогнозирование прочности полимерных армированных труб газового назначения // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. – 2007. –№6(56). – С.419-426.
- Ягубов Э.З. Использование высокопрочных стеклопластиковых труб в нефтянной промышленности // Нефтянное хозяйство. – 2001. – №6. – С.68-70.
- 3. Ягубов Э.З., Цхадая Н.Д., Якубов З.Х. Многоканалные трубопроводы для транспортировк нефтегазовых сред и востановление изношенных нефтегазопроводов // Научные труды. 2013. №1. С. 57-63.
- Païdoussis M.P., Issid N.T. Dynamic stability of pipes Conveying Fluid // Journal of Sound and Vibration. 1974. – Vol. 33. – No 3. – P.267-294.
- 5. Long Liu., Fuzhen Xuan. Flow-Induced Vibration Analysis of Supported Pipes Conveying Pulsating Fluid Using Precise Integration Method // Mathematical Problems in Engineering. 2010. DOI:10.1155/2010/806475.
- 6. Бадалов Ф.Б. Методы решения интегральных и интегро-дифференциальных уравнений наследственной теории вязкоупругости. Ташкент: Мехнат, 1987. 269 с.
- Бадалов Ф.Б., Эшматов Х., Юсупов М. О некоторых методах решения систем интегро-дифференциальных уравнений, встречающихся в задачах вязкоупругости // Прикладная математика и механика. – 1987. – Т. 51. – №5. – С. 867–871.

- Худаяров Б.А., Бандурин Н.Г. Нелинейный флаттер вязкоупругих ортотропных цилиндрических панелей // Математическое моделирование. РАН. 2005. Том 17, №10. - С. 79–86.
- Бадалов Ф.Б., Худаяров Б.А., Абдукаримов А. Исследование влияния ядра наследственности на решение линейных и нелинейных динамических задач наследственно-деформируемых систем // Проблемы машиностроения и надежности машин. Российская академия наук. – 2007. – №4. – С. 107–110.

ТЕРМОХИМИЯ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НЕКОТОРЫХ ТРИИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ THERMOCHEMISTRY OF GASEOUS MOLECULES AND IONS OF SOME LANTHANIDE TRIIODIDES

Цыберт А.О., Кудин Л.С., Моталов В.Б., Дунаев А.М. Tsybert A.O., Kudin L.S., Motalov V.B., Dunaev A.M. Россия, Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет, artur.del@mail.ru (Ikudin@yandex.ru)

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии проведено исследование молекулярной и ионной сублимации трииодидов лантоноидов. Наряду с мономерными молекулами в паре обнаружены молекулы димеров и тримеров. В режиме термоионной эмиссии идентифицированы ионы вида (Lnl₃)_nl⁻ (n = 0-3). Для всех компонентов пара определены парциальные давления и рассчитаны энтальпии сублимации, энтальпии ионно-молекулярных реакций и энтальпии образования зарегистрированных молекул и ионов.

Molecular and ionic sublimation of the gadolinium triiodide was studied by high temperature mass spectrometry. Along with monomers, the dimers and trimers were found in saturated vapor over LnI_3 . In the thermal ion emission mode the $(LnI_3)_nI^-$ (n = 0-3) ions were registered. The partial pressures of each vapor species were determined, as well as the sublimation enthalpies, enthalpies of ion-molecular reactions and formation enthalpies of the molecules and ions.

Introduction

Thermodynamic properties of gaseous species existing in saturated vapor over lanthanide triiodides are of a great interest for various technological applications. In particular, they are crucial for growing pure and doped LnI₃ crystals, which are extensively used in optical and scintillation devices, for simulation of high-temperature processes in energy saving light sources (metal-halide lamps), in synthesis of novel organolanthanides, catalysis and so on.

Purpose

Study of vaporization of lanthanide triiodides LnI_3 (Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tm) and PrI_3 -TmI₃, LaI_3 -CeI₃-PrI₃-GdI₃ systems and determination of formation enthalpies of gaseous molecules and ions.

Experimental

Knudsen effusion mass spectrometry (KEMS) in the variant of electron ionization - thermionic emission is the most productive investigation method of thermochemistry of high temperature systems.

A magnetic sector-type mass spectrometer MI1201, modified for high temperature studies, was used. A unique ion source allowed work in two regimes: (i) the ionization by electrons, */E* (for analysis of neutral species) and (ii) the thermionic emission, *TE* (for analysis of charged vapor components). In latter case the ions are formed at the working temperatures inside the effusion cell and extracted from it by a weak electric field (about 10^5 V/m). The polarity of the high voltage applied to the cell could be changed with respect to the potential of the ground. Thus the ions of both positive and negative charge could be analyzed. The samples of lanthanide halides were evaporated from the molybdenum or graphite effusion cells (the vaporization-to-effusion area ratio

was about 400).

Results

In the IE mass spectra the LnI_n^+ with n = 0-3, $Ln_2I_n^+$, with n = 3-5 and $Ln_3I_8^+$ ions, as well as the doubly charged LaI_n^{++} with n = 0-2 ions, were registered in the saturated vapor over all lanthanide triiodides in the temperature range about of 800–1000 K and the energy of ionizing electrons of 40 eV. These ions are the ionization products of monomer, dimer and trimer molecules. The mass spectra were found to be time-independent thereby indicating the thermal stability of the iodides in the temperature range studied. The partial vapor pressures of the monomer, dimer, and trimer molecules were calculated by the standard procedure and the sublimation enthalpies

 $nLnI_{3,cr} = (LnI_{3,g})_n$

(I)

in form of monomer, dimer, and trimer molecules were determined using the second and third law of thermodynamics.

In the TE mass spectra the $I(LnI_3)_n$ negative ions with n = 1-4 were observed in the temperature range about of 800–1000 K. The equilibrium constants of the ion-molecular reactions:

 $PrI_4^- + LnI_3 = LnI_4^- + PrI_3$ (II), $Ln_2I_7^- = LnI_4^- + LnI_{3,cr}$ (III)

were measured and the reaction enthalpies (II) – (III) were calculated by the second and third law of thermodynamics. The formation enthalpies of gaseous $(LnI_3)_n$ molecules and negative $I(LnI_3)_n^-$ ions with n = 1-3 were obtained on the basis of the reaction enthalpies (I) – (III) by the Hess law.

Conclusion

The monomer, dimer, and trimer molecules, as well as the negative $I(LnI_3)_n$ ions (n = 0-3), have been observed in the saturated vapor over the lanthanide triiodides in the temperature range about of 800-1000 K. The sublimation enthalpies of the monomer and oligomer molecules, as well as the enthalpies of ion-molecular reactions, were calculated by the second and third law of thermodynamics and the formation enthalpies of gaseous molecules and ions have been obtained.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of education and science of the Russian Federation (project №4.3232.2017/PP).

РАЗРАБОТКА БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА AL-AL₂O₃.

DEVELOPMENT OF BALLISTIC PROTECTION ON THE BASIS OF THE DISPERSE STRENGTHENED COMPOSITE MATERIAL AL- AL_2O_3 .

Чернышов Е.А.¹, Романов А.Д.¹, Романова Е.А¹., Мыльников В.В.²

Chernyshov E. A.¹, Romanov A. D.¹, Romanova E.A.¹, Mylnikov V. V.²

1 - Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2 - Нижегородский архитектурно строительный университет

nil_st@nntu.ru

Аннотация: В работе рассматривают возможность применения дисперсно упроченного материала на основе алюминия, полученного методом внутреннего окисления для баллистической защиты. Приведены результаты экспериментов на лабораторном стенде

Summary: In work the possibility of application of disperse strengthened is considered swore on the basis of aluminum of the internal oxidation received by method for ballistic protection. Results of experiments are given in the laboratory stand.

В центре разработки специальных транспортных средств НГТУ им. Р.Е. Алексеева проводятся поисковые научно-исследовательские работы целью которых является снижение стоимости получения дисперсно-упрочненного материала (ДУКМ), за счет разработки новой технологии получения ДУКМ на основе модифицированной технологи внутреннего окисления и исследование возможности применения в качестве элементов баллистической защиты ДУКМ. Данная технология основана на процессе взаимодействия расплава алюминия с кислород – азотной смесью. При этом непосредственно в расплаве синтезируются упрочняющие частицы Al₂O₃. Это позволяет получать композиты в одну стадию и обеспечивать термодинамическую устойчивость, плотный контакт и хорошую адгезию между матрицей и упрочняющей фазой. Данная технология является частным случаем горения массива металлизированного топлива в тепловыделяющем элементе воздухонезависимой энергетической установки [1].

В ходе работы в качестве матричного материала использовался алюминиевый сплав А6. Использование в качестве базового сплава А6 обосновано необходимостью изучения повышения свойств материала только за счет насыщения частицами Al₂O₃. Все образцы исследовались в литом не термообработанном состоянии. Разливка сплава насыщенного дисперсными частицами осуществлялась в разъемные кокиля со следующими габаритами готового изделия 45x100x15 мм.

Твердость полученного материала в литом состоянии составляет порядка 50 - 75 HRF, а микротвердость фазы внедрения превышает 480 HB. На рис. 1 приведена микроструктура материала, размеры отпечатка пирамидки микротвердомера ПМТ-3 наглядно показывают различие в твердости между матричной основой и фазами включения, размер фазы внедрения порядка 50 μm. На рис. 2 приведена микроструктура образца насыщенного частицами со средним размером 20 μm.







Рис.1. Микроструктура полученного материала Рис.2. Микроструктура полученного материала Рис.3. 3Д структура излома полученного материала

Упрочняющие частицы значительно увеличивают энергоемкость разрушения образца, так ударная вязкость полученного материала, за счет изменения содержания фазы внедрения, варьируется в широких пределах 23 - 85 Дж/см². На рис. 3 показана 3Д структуре излома материала, причем во всех случаях не наблюдается резких фасеток сколов. Переходы по различным плоскостям разрушения (выделены различными цветами) плавные, что свидетельствует об упорядочении процесса разрушения. Перепады в высотах фрактографии излома связаны с зонами распределения упрочняющей фазы. Разрушение материала в данном случае характеризуется свойствами вязкого разрушения, при этом перевод энергии в матрицу происходит на границе их раздела.

Для первоначальных оценок пулестойкости был применен стенд аналогичный упомянутому в [2]. Данная конструкция стенда позволяет с меньшими финансовыми затратами получить значительные ударные нагрузки. В ходе экспериментов масса ударника (вместе с закрепленным сердечником) варьировалась от 10 до 70 кг, высота, с которой проводился сброс ударника - от 1 до 3 м. Установка индектора была перпендикулярна поверхности испытуемого элемента. В качестве индекторов использовались закаленные сердечники (сталь 65Г, 70, У10А, У12А и др), а также не термообработанные (сталь 10, 15 и др). В ходе экспериментов было выявлено что не термообработанные сердечники практически не наносят повреждений испытуемым элементам, глубина повреждений до 1 мм. Термообработанные сердечники (ПАБ-9, СТ-М2, ПС-43 ТУС, 7Н10) при соударении с энергией более 500 Дж разрушаются. Характер деформации и разрушения показан на рис 4. Цифрами обозначены: 1 – сердечники ЛПС (сталь 15, не термообработанные), 2 – ПС-43 ТУС сломан в месте крепления в установке, 3 – сердечники ПАБ-9 излом внутри испытуемого материала, глубина проникновения 10 мм.



Рис 4 Сердечники после испытаний



Рис 5. Пример попадания сердечника ПАБ-9



Рис. 6. Пуля ПАБ-9 после испытания

На рис 5 приведен пример испытания: сердечник ПАБ-9 сломан, наконечник застрял в испытуемом материале. При этом при пробития листа из сплава Al-Mg-Mn сердечник пули ПАБ-9 не разрушается, на рис 6 показана пуля ПАБ-9 пробившая образец, сердечник цел, рубашка частично смялась. Предполагается, что разрушение наступило не из-за повышенной твердости (твердость материала в литом состоянии до 75 HRF), а из-за значительного сопротивления внедрению сердечника. В частности на рис. 7 и рис. 8 показана 3Д микроструктура в месте попадания сердечников ПАБ-9.



Рис 7. 3Д микроструктура в месте попадания и разрушения сердечника пули. Обломок сердечника в материале.



Рис 8. Упрочнившийся слой в месте попадания и разрушения сердечника пули. Снимок 3Д, вид сверху. Обломок сердечника удален.

Предположительно по мере проникновения сердечника в материал в слое непосредственно взаимодействующего с сердечником происходит значительное увеличение сопротивлению внедрения. При этом испытания на стенде (рис 6), а также анализ литературных данных показал, что пробитие классических алюминиевых сплавов происходит без разрушения сердечника.

Сопротивление внедрения сердечника возрастает с аккумуляцией энергии на границе раздела твердой фазы и матрицы. Значительная часть энергии расходуется на поворот и перераспределение твердой фазы внутри матрицы. Смещение границ затруднено вследствие стесненности при этом если твердая фаза разделяется внутри материала с образованием новых границ раздела жесткость системы «ударник – материал» увеличивается. При этом твердая фаза (Al₂O₃) характеризуется хрупким разрушением, а именно сколом, а матрица (Al) вязким, причем матрица создает увеличенное сопротивлению сколу твердой фазы.

При этом материал можно применять в несущих конструкционных элементах, так как не происходит разрушения аналогично керамическим элементам. Это позволяет рассматривать ДУКМ на основе алюминия в качестве перспективных элементов баллистической защиты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Е.А. Чернышов, Е.А. Романова, А.Д. Романов Разработка тепловыделяющего элемента на основе высокометаллизированного безгазового топлива // Вестник Московского государственно технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2015. № 6 (105). С. 74-81
- 2. Yunus Eren Kalay Low velocity impact characterization of monolithic and laminated AA 2024 plates by drop weight test (2003) 149 p

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

APPLICATION OF X-RAY DIFFRACTION METHODS IN THE STUDY OF METALLIC SAMPLES

Чуйков Ф.В.

Chuykov F.V.

Россия, ООО "Мелитэк", fedor.chuikov@melytec.ru

В докладе освещается применение новейших рентгеновских дифрактометров производства фирмы BRUKER AXS для исследования металлических изделий и образцов. Рассмотрены следующие испытания: исследование текстурирования листа алюминия после деформации, демонстрация возможностей метода Ритвельда при анализе структуры кристаллических материалов на примере анализа образца LiFePO4, сравнение величины остаточных напряжений в соединениях, полученных методом сварки трением и методом электронно-лучевой сварки, определение остаточных напряжений в распределительном вале двигателя внутреннего сгорания.

The report highlights the use of the latest X-ray diffractometers manufactured by BRUKER AXS for investigation of metal products and samples. The following tests are considered: texturing of aluminum sheet after deformation; demonstration of possibilities of Rietveld method in analyzing the structure of crystalline materials during phase analysis of LiFePO4 sample; comparison of residual stresses in seams obtained by friction welding and electron beam welding. Determination of residual stresses in a camshaft of internal combustion engine.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЯ ЮНГА МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТАЦИИ ДЛЯ «НЕСТАНДАРТНЫХ» ОБРАЗЦОВ

DETERMINATION OF THE QUANTITATIVE VALUE OF YOUNG'S MODULUS BY THE METHOD OF NANOINDENTATION FOR "NON-STANDART" SAMPLES

Шавкута Б.С. ¹, Дудова Д.С.¹, Бардакова К.Н.^{1,2}, Минаев Н.В.¹, Тимашев П.С.^{1,2}

Shavkuta B.S.¹, Dudova D.S.¹, Bardakova K.N.¹², Minaev N.V.¹, Timashev P.S.¹²

1 - Российская Федерация, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

E-mail: b.shavkuta@gmail.com

2 - Российская Федерация, Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова

Рассматривается возможность применимости использования метода наноиндентации для определения точных значений модуля Юнга биологических образцов, а также различных материалов для которых по тем или иным причинам невозможно использование других способов определения механических свойств.

The possibility of the applicability of using the method of nanoindentation to determine the exact values of Young's modulus of biological samples, and of various materials for which, for one reason or another, other methods of determining mechanical properties can not be used, was described.

Во многих исследованиях немалое значение имеют данные о прочностных характеристиках материалов. Однако, для малопрочных образцов необходимо оборудование, имеющее крайне высокую чувствительность. АСМ позволяет проводить подобные исследования, но ограничение на применение исключительно высушенных образцов делает невозможным его использование для изучения биологических материалов, а также в тех случаях, когда высушивание образца недопустимо. Для таких случаев в последние годы был предложен метод наноиндентирования, основанный на надавливании на образец сферическим зондом, закреплённым на гибком кантилевере, имеющем определённую прочность, и детектировании отклонения зонда с помощью оптоволокна [1]. После, по полученным данным строится кривая load-indentaion и при помощи программного обеспечения, использующее как основу или Герцевскую модель соприкосновения сферического тела с поверхностью или модель, разработанную Oliver and Pharr, высчитывает значение модуля Юнга. Данный метод позволяет работать как в воздушной, так и в жидкостной среде и получать количественные значения эффективного модуля Юнга. Благодаря подвижной платформе также возможно получать распределение модуля Юнга по поверхности изучаемого материала. Наноиндентация сферическим зондом уже находила свой применение в исследованиях как синтетических материалов, так и при изучении биологических образцов, при этом не повреждая их, что очень важно для дорогостоящих и крайне хрупких материалов [2]. Одним из синтетических образцов изученных нами являлся куб сделанный из термостойкого гетероцепного полимера поли-N,N'-(м-фенилен)изофталамида. Данный материал не подходил для изучения на АСМ, т.к. имел значительно большие размеры, чем ячейка для образца, а также, его высушивание значительно бы повредило внутреннюю структуру. Поэтому для исследования распределения модуля Юнга был применён вышеописанный метод нанаоиндентации. Как видно из рисунка 1 удалось изучить, и что немало важно, количественно описать свойства образца и его прочностные характеристики.



Рис. 1. Распределение Модуля Юнга по поверхности грани куба из поли-N,N⁻-(мфенилен)изофталамида

В качестве исследований биологических образцов можно привести пример изучения роговицы человеческого глаза, при исследовании эффективности сшивки коллагеновых волокон под воздействием УФ излучения. На рис. 2 изображена граница между облученной и необлученной областью. Полученные количественные значения модуля Юнга позволили сделать заключение об упрочнении роговицы, что доказало эффективность исследуемого метода.



Рис. 2 Распределение модуля Юнга по поверхности роговицы на границе облученной и необлученной области

Вышеописанная методика наноинденации является крайне перспективным способом исследования механических свойств, позволяющим изучить как биологические ткани и биодеградируемые скаффолды, созданные при помощи трёхмерной сшивки, так и образцы, созданные из синтетических высокопрочных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Moshtagh P. R. et al. Guidelines for an optimized indentation protocol for measurement of cartilage stiffness: The effects of spatial variation and indentation parameters //Journal of biomechanics. – 2016. – T. 49. – №. 14. – C. 3602-3607. DOI: 10.1016/j.jbiomech.2016.09.020
- 2. Martorina F. et al. In vitro activation of the neuro-transduction mechanism in sensitive organotypic human skin model //Biomaterials. 2017. T. 113. C. 217-229. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2016.10.051

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБОРА ПРОЧНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ СИСТЕМ УСКОРЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ

STUDY OF STRENGTH KINETICS OF SAND CONCRETE SYSTEMS OF ACCELERATED HARDENING

Шаранова А.В., Дмитриева М.А., Ленькова Д. А., Панфилова А.Д., Беляускас Э.Р., Бабич П. Д. Sharanova A.V., Dmitrieva M.A., Lenkova D.A., Panfilova A.D., Belauskas E.R., Babich P.D. *Россия, Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта a.sharanova@gmail.com, dmitrieva_m@inbox.ru.*

В настоящее время аддитивные технологии – один из самых популярных предметов исследования в области строительства. Для получения бетона с достаточной прочностью на ранних сроках затвердевания при изготовлении смеси широко используются добавки в виде ускорителя твердения. В исследовании применяется калориметрический анализ гидратации бетона с различным содержанием ускорителя как метод определения оптимальной концентрации.

Nowadays the additive technology is one of the most popular subject of research in construction industry. For create a sufficient strength concrete on early terms, the hardening accelerators are widely use. This study describe the calorimetric analysis of hydration of concrete with different concentrations of accelerator as a method for definition the optimal concentration.

На сегодняшний день использование аддитивных технологий в строительной индустрии является одним из самых актуальных предметов исследования. Немаловажную роль в процессе разработки состава для промышленного 3D-принтера является использование ускоряющих добавок для уменьшения сроков схватывания смеси. Составы, которые твердеют длительное время, не могут удовлетворять требованием производительности 3D-печати [1].

Исследование включает в себя измерение прочности на ранних стадиях твердения образцов четырех составов мелкозернистого бетона с различным содержанием ускоряющей добавки и проведении калориметрического анализа гидратации цемента этих же составов.

Для приготовления мелкозернистого бетона были использованы следующие материалы: 1) песок строительный: фракция 0-3 мм; модуль крупности M_к=3,15; месторождение: Калининградская область; 2) портландемент Евроцем 500 супер, ЦЕМ I 42,5H, ООО «Петербург цемент»; 3) ускоритель затвердения бетона и строительных растворов "SPEED Vincent polyline", составная часть: хлорид кальция 25-35%.

Расчет состава бетона производился по ГОСТ 26633-2015 с использованием Рекомендации по подбору составов тяжелых и мелкозернистых бетонов (к ГОСТ 27006-86). Ускоритель твердения применялся в дозировках 1л, 2л и 3л на 50 кг цемента соответственно, что при В/Ц=0,5 соответствует 4%, 8% и 12% от объема воды. Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси приведен в табл. 1.

№ состава	Цемент, кг/м ³	Песок, кг/м ³	Вода, кг/м ³	Ускоритель, л
1	459,6	1470,7	229,8	0
2	459,6	1470,7	220,6	9,2
3	459,6	1470,7	211,42	18,38
4	459,6	1470,7	202,23	27,57

Таблица 1. Расход материалов

Контрольные образцы-балочки размерами 40×40×160мм изготовлены в соответствии с ГОСТ 310.4-81. Твердение образцов происходило в камере нормального твердения при температуре 20 ±1°С и влажности воздуха не менее 90%. Испытания прочности образцов проводились на сжатие и растяжение с использованием сервогидравлической испытательной машины ToniPrax фирмы ToniTechnik через 18 и 24 часа твердения.



Рис. 1. График роста прочности на растяжение.

Рис. 2. График роста прочности на сжатие.



Рис. 3. Зависимость R_{pact} от концентрации Рис. 4. Зависимость R_{сж} от концентрации

Динамики набора прочности исследуемых образцов на растяжение и сжатие представлены на рисунках 1 и 2 зависимостями пределов прочности образцов на растяжение R раст. и сжатие R сж. от времени твердения. На рисунках 3 и 4 приведены зависимости достигаемой прочности образцов бетона на растяжение и сжатие от концентрации ускорителя твердения бетона для рассмотренных времен твердения.

Анализируя графики на рисунках 3 и 4, делаем вывод, что присутствует нелинейная зависимость прочности от концентрации ускорителя. Существует оптимальное значение концентрации ускорителя твердения бетона, обеспечивающее быстрый прирост прочности бетона без потери итоговых прочностных характеристик. Из исследованных составов наилучшим можно признать состав 3.

Калориметрический анализ процесса гидратации цемента в четырех исследуемых составах позволяет анализировать термодинамику процесса твердения. Тепловыделение образцов определялось по ГОСТ 310.5-88 с использованием 8-канального изотермического калориметра ТАМ Air при постоянной температуре 20° С внутри измерительного канала. График изменения теплового потока и график тепловыделения исследуемых образцов представлены на рисунках 5, 6.



Рис. 5. График теплового потока

Рис. 6. График тепловыделения

В существующих исследованиях доказано, что с использованием метода изотермической калориметрии на основании графиков тепловыделения можно сравнивать динамику прочности составов с ускорителем и без [2]. По данным графика тепловой энергии были вычислены ускоряющие эффекты добавок в контрольных возрастах образов, представленные в таблице 2.

	Суммарная тепловая	Состав 1	Состав 2		Co	остав 3	Состав 4	
энергия, Дж∕г	энергия, Дж∕г	Время, Ч	Время, Ч	Ускорение, %	Состав 3	Ускорение, %	Состав 4	Ускорение, %
	56,8	18	17	5,6	16,3	9,4	16,5	8,3
	82,2	24	22,6	5,8	22,2	7,5	22,4	6,7

Таблица 2. Определение ускоряющего эффекта добавок

Графики на рисунках 1, 2 и 5 показывают, что один из составов является наиболее активным в наборе прочности на ранних стадиях твердения (18 и 24 часа) по сравнению с другими, а данные таблицы 2 это подтверждают. Результаты оценки прочностных характеристик и термодинамики процесса твердения хорошо коррелируют друг с другом. Это позволяет заключить, что для исследования кинетики набора прочности мелкозернистых бетонных систем ускоренного твердения применим метод изотермической калориметрии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Н.И. Ватин, Л.И. Чумадова, И.С. Гончаров, В.В. Зыкова, А.Н. Карпеня, А.А. Ким, Е.А. Финашенков, 3D печать в строительстве, Строительство уникальных зданий и сооружений, 1(52) 27-46, 2017.
- Адамцевич А.О., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения, Инженерно-строительный журнал, №3 36-42, 2013.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК COMPREHENSIVE APPROACH TO THE DETERMINATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF THIN FILMS

Шаяпов В.Р.

Shayapov V.R.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Рассмотрен комплексный подход к определению физических свойств тонких пленок. Он основан на привлечении нескольких методов, используемых в качестве взаимодополняющих. Комплекс методов включает в себя эллипсометрию, спектрофотометрию, сканирующую электронную и зондовую микроскопии, наноиндентирование, наноскрайбирование, спектроскопию поверхностных акустических волн, измерение изгиба подложки. С применением данного похода определяются толщина, шероховатость поверхности, показатель преломления, коэффициент экстинкции, плотность, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициент термического расширения, механическое напряжение.

A comprehensive approach to the determination of physical properties of thin films is considered. It is based on the involvement of several methods used as complementary. The complex of methods includes ellipsometry, spectrophotometry, scanning electron and probe microscopy, nanoindentation, nanoscratching, surface acoustic waves spectroscopy, measurement of the substrate bend. Using this approach, thickness, surface roughness, refractive index, extinction coefficient, density, Young's modulus, Poisson's ratio, coefficient of thermal expansion, mechanical stress can be determined.

К настоящему времени сфера применения тонких пленок охватила практически все направления науки и техники. На основе тонких пленок формируются структуры в микро- и наноэлектронике, многослойные интерференционные покрытия, пленочные волноводы в оптике, защитные покрытия (твердые, износостойкие, жаропрочные) в ракетном и авиационном машиностроении. Это лишь классические примеры использования тонких пленок. В последние годы развиваются новые области, в которых существенно применение тонких пленок, – сенсорика, фотоника, плазмоника. Некоторые технологии из этих областей достигли промышленных масштабов, в частности, «умные» окна на основе термохромных пленок и сенсорные системы на основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса. Совершенно очевидна важность решения задачи полноценной характеризации тонких пленок с использованием современных физико-химических методов для установления взаимосвязей в цепочке «состав – структура – свойства». Методы, направленные на выявление состава и структуры пленок, по большей части, могут с успехом использоваться для изучения массивных тел. В то же время, методы определения физических свойств пленок специфичны – они основаны на явлениях, которые могут наблюдаться только в системах «пленка-подложка».

Определение большинства физических свойств тонких пленок в общем случае является сложной задачей в силу нескольких обстоятельств: 1. Очень малое количество материала, исчисляемое часто единицами микрограмм; 2. Как правило, пленку невозможно отделить от подложки. 3. Связь между измеренной величиной и интересующим свойством пленки очень сложна и не описывается аналитической моделью (возникает проблема решения обратных задач). Особенности тонких пленок в конкретных случаях (клиновидность, изменение состава по толщине, характерные размеры кристаллитов и др.) еще больше усложняют данную задачу.

В настоящей работе рассмотрен комплексный подход к определению физических свойств тонких пленок: толщины, показателя преломления, коэффициента экстинкции, плотности, модуля Юнга, коэффициента Пуассона, коэффициента термического расширения, механических напряжений. Комплексный подход предусматривает использование в качестве взаимодополняющих нескольких методов, основанных на разных физических принципах: законах геометрической и волновой оптики, акустики, теории упругости. Комплекс методов включает в себя эллипсометрию, спектрофотометрию, сканирующую электронную и зондовую микроскопии, наноиндентирование, наноскрайбирование, спектроскопию поверхностных акустических волн, измерение изгиба подложки. Часть этих методов требуют решения обратных задач при обработке первичной информации, полученной при измерениях. Описаны специфические проблемы, сопровождающие процесс поиска решений: выбор адекватной модели тонкопленочной системы, поиск первоначальных приближений, выбор алгоритма многопараметрической оптимизации, проблемы неоднозначности решений. Отдельно рассмотрены проблемы определения толщины и плотности пленок. Показаны возможности комплексного подхода при исследовании реальных тонкопленочных структур на основе оксидных пленок, органических соединений, карбонитридных защитных покрытий, металлических пленок на полупроводниковых и диэлектрических подложках. Фактически, рассмотренный в данной работе подход применим для исследования любых тонких пленок при условии соблюдения специальных требований к размерам и материалам подложек, толщинам пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-7650.2016.8.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВТОРИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ГИРОФОБИЗАТОРАМИ ГЛУБОКОГО ПРОНИКНОВЕНИЯ. MODELING OF ELECTROCHEMICAL CORROSION OF STEEL REINFORCEMENT IN CONCRETE. EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF SECONDARY PROTECTION GIDROFOBIZATORAMI DEEP PENETRATION.

Шевцов Д.С., Зарцын И.Д.

Shevtsov D.S., Zarcin I.D.

Россия, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», email: shevtshik@mail.ru

Биметаллический пакетный датчик может служить для моделирования электрохимической коррозии стальной арматуры в бетоне в лаборатории и в системе непрерывного мониторинга на ЖБК в полевых условиях. Периодическое воздействие влаги на ЖБК вызывает периодические изменения параметров, определяющих величину скорости коррозии: удельного электрического сопротивления бетона, поляризационного сопротивления катодного и анодного процессов. Выявлены условия протекания процесса с катодным и омическим контролем. Показана эффективность применения гидрофобизатора на основе изобутилтриэтоксисилана в качестве способа вторичной защиты от коррозии арматуры в бетоне, в т.ч. при высокой начальной скорости.

Batch bimetal sensor can serve for modeling electrochemical corrosion of steel reinforcement in concrete in the lab and in the system of continuous monitoring of concrete structures in the field. Periodic exposure to moisture in concrete structures causes periodic changes of the parameters determining the value of the corrosion rate: the electrical resistivity of concrete, the polarization resistance of the cathodic and anodic processes. The conditions of the process with the cathodic and resistive control. Shown the efficacy of repellents based on isobutyltrimethoxysilane as a method of secondary protection against corrosion of reinforcement in concrete, including at high initial speed.

Предложено устройство, которое может применяться в качестве сенсора для определения скорости коррозии арматуры под защитным слоем бетона. Устройство представляет собой набор пластин из низкоуглеродистой стали и меди толщиной 0,25 и 0,10 мм, соответственно, разделенных пластинами слюды толщиной 0,10 мм. Выводы однородных металлов объединены между собой, и датчик образует пакет гальванических элементов, способных генерировать электрический ток при контакте с электролитом. Величина тока (**i**_{кр}) определяется кинетикой катодного и анодного процессов и омическим падением напряжения между пластинами.

Величина**і**_{кр} рассчитывается относительно видимой площади стальных пластин. Значения электродных потенциалов приведены по шкале медно-сульфатного электрода сравнения.

Первоначально была обоснована принципиальная возможность применения биметаллического пакетного датчика для индикации тока в электролите, представляющем собой водную вытяжку из тонко измельченного бетона, моделирующем поровую жидкость. В электролите без примеси хлорид-ионов, на датчике достигается стационарное состояние с величиной тока 7,5±1,0мкА·см⁻², что соответствует скорости растворения стали в пассивном состоянии. С введением в состав электролита хлорида натрия плотность тока (**i**_{ко}) резко увеличивается. Стационарное состояние при этом за время эксперимента не достигается.

В результате исследований в мелкозернистом бетоне на основе цементно-песчаной смеси в соотношении 1/3 по массе с добавкой хлоридов в форме хлорида натрия, введенных вместе с водой затворения в количестве (мас%): 0,10; 0,40; 1,00 и 3,25 относительно массы цемента, установлены три основных стадии жизненного цикла железобетона (рис. 1) в рамках методики периодического увлажнения и высушивания конструкций. Параллельно с измерением величин **i**_{кр}, определяли потенциал свободной коррозии металлических пластин в короткозамкнутом состоянии Екз (электрод сравнения располагали на поверхности защитного слоя бетона) и величину удельного электрического сопротивления бетона **р**_{защ} методом Вернера.

383



Рис. 1. Зависимость ікр (а), Екз (б), р защ (в)от временив ходе циклов увлажнения / высыхания для бетонов с различной концентрацией хлоридов, мас. %: 1 – 0,00; 2 – 0,10; 3 – 0,40; 4 – 1,00; 5 – 3,25. Вертикальной стрелкой обозначено окончание увлажнения.

I. Индукционный период
 временной интервал,
 следующий сразу за началом
 эксперимента. При этом

происходит насыщение бетона влагой. Потенциал свободной коррозии смещается в отрицательном направлении и достигает величин, отвечающих развитию коррозии с высокой вероятностью – менее – 350 мВ [1];удельное электрическое сопротивление также уменьшается. Значение *i*_{кp} практически не меняется. Продолжительность периода зависит от содержания хлорид-ионов и в проведенных опытах составила от 3 до 7 часов.

II. Период интенсивного развития коррозионного процесса охватывает окончание увлажнения и начало высыхания. При содержании хлоридов более 1,00% величина *i*_{κρ} достигает значений порядка 60 мкА·см⁻², что отвечает значительной скорости коррозии (0,5-1,5 мм/год при равномерном разрушении). При содержании хлоридов 0,40% и менее величина *i*_{κρ} не превышает единиц мкА·см⁻². Величины *Eкз* и *ρ*_{защ} снижаются и достигают минимума. Продолжительность вышеописанного периода составляет 1-2 суток.

III. Период уменьшения скорости коррозии: охватывает окончание периода высыхания; *i*_{кр} монотонно снижается. На образцах с низким содержанием хлоридов, значения близкие к первоначальным достигаются в течение 60-70 часов. При высоком содержании хлоридов остаточная величина *i*_{кр} более чем на порядок превышает значения для остальных образцов.

Биметаллический пакетный датчик может быть использован как в лабораторных условиях, так и в качестве элемента систем непрерывного мониторинга скорости коррозии арматуры на реальных конструкциях.

Установлено, что периодическое воздействие влаги на железобетонную конструкцию вызывает периодические изменения скорости коррозии стали, обусловленной функционированием микропар, а также параметров, характеризующих состояние защитного слоя бетона ($\rho_{\text{защ}}$) и коррозионный процесс (*Екз*).

Величины *Екз* и р_{защ} измеряются на поверхности защитного слоя бетона и, в настоящий момент, используются для предсказания скорости коррозии арматуры. На рис 2 изменения величин *Екз*, р_{защ}, *i*_{кр} сопоставлены попарно в ходе циклов увлажнения/высыхания. На всех зависимостях наблюдается ярко выраженный гистерезис при переходе от увлажнения к высыханию. Величина *i*_{кр} почти в десять раз больше в цикле высыхания, при одинаковых значениях *Екз* (р_{защ}), чем в цикле увлажнения. В цикле высыхания остаточная влага и участки с низким значением удельного сопротивления расположены вблизи корродирующей поверхности, и большая часть омического падения потенциала (влияющего и на измеряемое значение *Екз*) сосредоточена у поверхности защитного слоя бетона и оказывает минимальное влияние на эффективность работы микропар. В цикле увлажнения реализуется прямо противоположная ситуация.

Полученные результаты могут быть использованы при инспекции реальных железобетонных

конструкций с применением методов измерения потенциала свободной коррозии арматуры и удельного электрического сопротивления защитного слоя бетона.



Рис. 2. Попарные зависимости измеренных величин ікр, Екз, р защ для образца бетона, содержащего 3,25% хлоридов. Стрелками указана последовательность по ходу цикла увлажнения / высыхания. ○ – увлажнение; □ – высыхание.

При концентрации хлорид-ионов 3,25% от массы цемента, скорость процесса коррозии с образованием микропар (питтинговая коррозия) протекает с омическим контролем при р_{защ}> 150 Ом·м, при р_{защ}< 150 Ом·м – скорость определяющим фактором является поляризационное сопротивление катодного процесса (восстановление кислорода в диффузионном режиме). Следовательно, при р_{заш}> 150

Ом∙м при обследовании конструкции «зараженной» хлоридами с целью оценки *і_{кр}* необходимо учитывать два параметра: р_{защ} и *Екз*. При р_{защ}< 1500м∙м можно ограничиться только *Екз*.

В ходе проведенных исследований были изучено влияние гидрофобизатора-ингибитора коррозии на основе изобутилтриэтоксисилана C(CH₃)₂CH₂Si(OC₂H₅)₃ на закономерности коррозионного процесса стали в бетоне с различным содержанием хлорид-ионов.



Рис. 3. Зависимость ікр от временив ходе циклов увлажнения / высыхания после гидрофобизации для бетонов с различной концентрацией хлоридов, мас. %: а) – 3,25; б) – 0,10; в) – 0,00. Вертикальной стрелкой обозначено окончание увлажнения.

Показано, что гидрофобизатор эффективно подавляет процесс коррозии даже на железобетоне с высокой

концентрацией хлорид-ионов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Рекомендации по диагностике активной коррозии арматуры в железобетонных конструкциях мостовых сооружений на автомобильных дорогах методом потенциалов полуэлемента: ОДМ 218.3.001-2010 // Москва. – 2010. – 20 с.
- Elsener B., Böhni H. Potential mapping and corrosion of steel in concrete // Corrosion rates of steel in concrete. – 1990. – pp. 143-156.
- 5. Osterminski K. Zur voll-probabilistischenModellirung der Korrosion von Stahl in Beton // Technischen Üniversität München, Ingenieurfakultät Bau Geo Umwelt. 2013. 215 s.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА МАНОМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКЕ

METHOD OF INVESTIGATION OF THERMODESTRUCTION KINETICS OF LIQUID AND SOLID FUELS ON THE MANOMETRICAL INSTALLATION

Яновский Л.С.², Варламова Н.И.², Казаков А.И.¹, Дубихин В.В.¹, Молоканов А.А.², Попов И.М.², Сташкив М.С.³

Yanovskiy L.S.², Varlamova N.I.², Kazakov A. I.², Dubikhin V. V.¹, Molokanov AA.², Popov I.M.², Stashkiv M.S.³ 1 - РОССИЯ, ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РАН, E-MAIL: AKAZAKOV@ICP.AC.RU 2 - РОССИЯ, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННОГО МОТОРОСТРОЕНИЯ ИМ. П.И. БАРАНОВА, РОССИЯ, E-MAIL: VARLAMOVA@CIAM.RU ***BП МО РФ

Предложена методика исследования упругости паров и кинетики термодеструкции топлив на манометрической установке. Приведен перечень показателей, определяемых на данной установке прямым или расчетным путем. Выполнена оценка точности получаемых на установке результатов.

A technique for studying the kinetics of thermal destruction of solid and liquid fuels and lubricants on the manometric facility is described. The list of indicators that can be determined on the manometric facility is given. The estimation of results accuracy of the manometric facility is performed.

Требования термостабильности уже давно являются критичными для современных авиационных топлив [1– 3]. Более термостабильные топлива и масла способны обеспечить работу агрегатов летательных аппаратов в более жестких условиях, обеспечивая больший теплоотвод.

С целью создания термостабильных авиационных топлив и смазочных материалов нового поколения, для оценки термохимических и энергетических свойств их компонентов и композиций необходимо применять новые экспериментальные методики и установки, поиск которых продолжается в России и за рубежом [1–3].

Для этих целей предложено использовать установку для определения упругости пара и термической стабильности органических соединений путем измерения равновесного давления и кинетики газовыделения в процессе их термического разложения [4, 5]. Блок-схема процесса исследования термохимических и кинетических характеристик испытуемых образцов приведена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема экспериментального исследования на манометрической установке

Исследование кинетических и термохимических характеристик испытуемых образцов с использованием манометрической установки начинают с изготовления сосуда Бурдона. Определяют объем сосуда и манометрической мембраны и массу навески испытуемого образца, из сосуда Бурдона откачивают воздух, сосуд запаивают, устанавливают в экспериментальную установку и приступают к исследованию. Сначала определяют зависимость зависимость упругости пара исследуемого образца от температуры. Процесс испарения испытуемого образца описывается законом Клапейрона-Клазиуса, после испарения – уравнением Менделеева-Клайперона. По уравнению Клапейрона-Клазиуса рассчитывают энтальпию испарения:

$$\frac{dlnP}{dT} = \frac{\Delta H_{\rm исп}}{RT_{\rm КИП}^2}$$

где $\Delta H_{\mu c \pi}$ – энтальпия испарения, ккал/моль; R = 1,987 кал/(К*моль), T – температура, K.

После начала термического разложения приступают к определению кинетики термодеструкции исследуемого образца. Если скорость газовыделения в реакции термического разложения описывается законом реакции 1-го порядка, константу скорости определяют по уравнению:

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = V_{\mathrm{outy}}(1 - \exp(-\mathrm{k}t))$$

где V_{∞ну} – полный объем газовыделения в расчете на нормальные условия при экстраполяции на бесконечное время проведения реакции на 1 г навески, см³/г;

k – константа скорости реакции, с⁻¹.

t – время, с.

По зависимости константы скорости от температуры по уравнению Аррениуса определяют энергию активации:

$$\frac{dlnk}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

где *Е*_А — энергия активации, ккал/моль

Разработанная экспериментальная установка позволяет получать данные в интервале давлений от 0 до 50 атм. при температурах до 500 °C (при использовании молибденового стекла) для различных компонентов жидких и твердых топлив и их смесей. Погрешности экспериментальных определений энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций каждый раз отдельно по экспериментальным данным, в среднем они составляют ±2,9 кДж/моль и 0.15 логарифмических единиц соответственно [6, 7].

Для подтверждения достоверности получаемых результатов проведено сравнение результатов определения упругости паров топлива TC-1 с литературными данными [8] приведено на рисунке.



Рис. – Давление насыщенных паров для топлива TC-1 – TC-1 (источник [11]), – TC-1 (экспериментальные данные)

Из рисунка видно, что в интервале температур 50÷150 °С данные, полученные на экспериментальной манометрической установке, близки с данными, полученными ранее другими исследователями.

Экспериментальные исследования на манометрической установке позволяют получать важнейшие

данные, которые могут быть использованы для создания перспективных топлив.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. ЯНОВСКИЙ Л.С., ДУБОВКИН Н.Ф., ГАЛИМОВ Ф.М. И ДР. ИНЖЕНЕРНЫЕ ОСНОВЫ АВИАЦИОННОЙ ХИММОТОЛОГИИ. КАЗАНЬ: ИЗД. КАЗАНСК. УН-ТА, 2005. 714 С.
- 2. РЕЗНИКОВ М.Е. ТОПЛИВА И СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ. М.: ВОЕНИЗДАТ, 1973. 232 С.
- 3. ДУБОВКИН Н.Ф., ЯНОВСКИЙ Л.С., ХАРИН А.А. И ДР. ТОПЛИВА ДЛЯ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ. – М.: МАТИ, 2001. – 443 С.
- 4. ДУБИХИН В.В., МАТВЕЕВ В.Г., НАЗИН Г.М. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА В РАСПЛАВЕ И РАСТВОРАХ / // ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. 1995. № 2. С. 266–271.
- 5. ЭМАНУЭЛЬ Н.М., КНОРРЕ Д.Г. КУРС ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. М.: ВЫСШАЯ ШКОЛА, 1984. 463 С.
- 6. ШЕВЧЕНКО И.В. ПЛАНИРОВАНИЕ И ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА. М.: МАТИ, 2004. 129 С.
- 7. АГАМИРОВ Л.В. МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ. М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 2004, С.127.
- ДУБОВКИН Н.Ф., ЯНОВСКИЙ Л.С., ХАРИН А.А., ШЕВЧЕНКО И.В. И ДР. ТОПЛИВА ДЛЯ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ. – М.: «МАТИ» - РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. К.Э. ЦИОЛКОВСКОГО, 2001. – 443 С.

Секция 3 Керамические материалы

ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ FOAM GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS OF CONSTRUCTION PURPOSE BASED ON ASH-SLAG WASTES FROM THERMAL ELECTRIC POWER PLANTS

Дмитриев В.В.¹ А.В., Клименко² Н.Н., Делицын² Л.М. Dmitriev¹ V.V., Klimenko² N.N., Delitsyn² L.M. *1 - Россия, г. Москва, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» 2 - Россия, г. Москва, ФГБУН «ОИВТ РАН», klimenko.muctr@gmail.com*

В работе рассмотрены условия синтеза пеностеклокристаллических материалов на основе золошлаковых отходов ТЭС. Проведена аттестация выбранного техногенного сырья: зола-унос из электрофильтра Каширской ГРЭС (г. Кашира, Московская область), зола-уноса Рефтинской ГРЭС (пос. Рефтинский, Свердловская область), зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область), золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС (Донбасс) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область). Установлена возможность синтеза на основе золошлаковых отходов пеностеклокристаллических материалов, не уступающих по свойствам пеностеклу. Исследовано влияние температуры термообработки на процесс вспенивания.

In work conditions of synthesis of foam glass-crystalline materials based on of ash-and-slag wastes of TEPP are considered. Attestation of the selected technogenic raw materials was carried out: fly ash from the electric filter of Kashirskaya State district power station (Kashira, Moscow region), fly ash from Reftinskaya State district power station (Reftinskiy, Sverdlovsk region), ashes from ash-and-slag Combined heat and power plant - 22 (Dzerzhinsky, Moscow region), Ash-and-slag from ash-slag from Starobeshevskaya Thermal electric power plant (Donbass) and slag of Cherepetskaya State district power station (Suvorov, Tula region). The possibility of synthesis based on of ash-and-slag wastes of foam glass-crystalline materials that are not inferior in properties to foam glass is established. The influence of the heat treatment temperature on the foaming process is studied.

Ухудшающееся состояние экологии и накопление больших запасов малоиспользуемых отходов на золошлакоотвалах теплоэлектростанций стимулируют поиск путей их утилизации в крупнотоннажных отраслях промышленности, например, в производстве строительных материалов. Повышенный интерес для производства вспененных материалов представляют тонкодисперсные золошлаковые отходы (ЗШО) ТЭС. Аморфная природа золошлаковых отходов и высокое содержание оксида кремния в составе позволяет предположить перспективность их использования в качестве альтернативной замены дефицитному стеклобою при синтезе пеностеклокристаллических материалов. Поэтому актуальной задачей является разработка пеноматериалов, удовлетворяющих современным требованиям по энерго- и ресурсоэффективности, предъявляемым к строительным материалам и технологиям их производства.

Целью данного исследования являлась аттестация выбранного сырья техногенного происхождения; определение возможностей его применения в качестве альтернативной замены стеклобою для синтеза энергоэффективных пеностеклокристаллических материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы техногенного происхождения: зола-унос из электрофильтра Каширской ГРЭС (г. Кашира, Московская область), зола-уноса Рефтинской ГРЭС (пос. Рефтинский, Свердловская область), зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область), золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС (Донбасс) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область). С целью оценки перспективности использования ЗШО в качестве сырьевых материалов для синтеза ПСКМ проведена их аттестация. Исследован их гранулометрический, фазовый и химический состав, морфология поверхности частиц. Химический состав выбранных золошлаковых отходов в основном представлен оксидами кремния, алюминия, кальция и железа (табл. 1), что указывает на перспективность их использования в промышленности строительных материалов, в частности, для синтеза пеноматериалов.

Комп. Отход	SiO2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Рефтинская зола (ЗР)	62	30	5	2	2	-	0,7	0,7	0,1
Каширская зола (ЗК)	46-55	22- 39	5-17	2-5	0,2- 2,4	-	0,2-0,1	0,1-0,7	
ТЭЦ-22 зола (ЗТ)	52-64	24- 29	6-10	2-6	1-2	0,6- 1	1-2,3	-	0,2-0,8
Старобешевский золошлак (ЗШ)	45-58	20- 32	7-18	2-6	0,4- 2,5	-	1,5-4	0,5-1,5	0,4-1,5
Черепетский шлак (ШЧ)	55-56	22- 27	10- 13	2-4	1-1,9	0,8	0,7-2,7	-	0,2-0,3

Таблица 1. Химический состав выбранных золошлаковых отходов ТЭС.

Выявлено, что гранулометрический состав золы Каширской ГРЭС, Рефтинской ГРЭС, ТЭЦ-22 в основном представлен фракцией 0 – 140 мкм (95%), средний размер частиц 30 – 50 мкм, дисперсность частиц шлака Черепетской ГРЭС и золошлака Старобешевской ТЭС находится в диапазоне 2 – 5 мм, содержание фракции 0 – 140 мкм менее 5 %.

Фазовый состав исследованных ЗШО представлен в основном аморфной фазой. Кристаллическая составляющая представлена SiO₂ в форме α-кварца, силикатами и алюминатами: Na₂Al 0,5Fe 9,5O₁₅ (Sodium Aluminum Iron Oxide карточка № 40-0024 (11.9 5.94 2.98)) в шлаке Черепетской ГРЭС, Ca₂SiO₄ (Calcium Silicate карточка № 31-0302 (3.32, 3.41, 3.00)) в золе ТЭЦ-22 и Ca0,54Fe 1,46SiO₄ (Calcium Iron Silicate карточка № 21-0147 (2.89 2.53 1.80)) в золах Рефтинской и Каширской ГРЭС. Значительное количество стеклофазы свидетельствует о перспективности ЗШО в качестве сырья для синтеза ПСКМ.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что выбранные сырьевые материалы в основном удовлетворяют сформулированным требованиям по дисперсности, химическому и фазовому составу, а также недефицитности, предъявляемым к сырью для получения пеностеклокристаллических материалов. Для шлака и золошлака требуется дополнительное измельчение.

материалов стеклобоя Ha основе исследованных сырьевых И синтезирован ряд пеностеклокристаллических материалов по следующей методике: подготовка сырьевых материалов (просев, помол), формование образцов методом полусухого прессования, термообработка образцов в муфельной печи при температурах 850 — 1300°С, инерционное охлаждение. С целью исследования возможности полной замены стеклобоя на ЗШО в составах ПСКМ были синтезированы составы с следующим соотношением стеклобой/ЗШО: 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100. Вследствие высоких температур термообработки в качестве вспенивателя использовали карбид кремния (2 %). В интервале температур 850 — 1300°С удалось добиться вспенивания для всех указанных соотношений стеклобой/ЗШО (рис. 1). Однако наибольший интерес представляют составы с повышенным содержанием ЗШО, поэтому дальнейшие исследования проводили на образцах с соотношением стеклобой/ЗШО, равным 30/70. В ходе эксперимента выявлено, что материал на основе ЗШО без добавления стеклобоя (0/100) эффективно вспенивается при температуре 1300°С (К_{эфф}=14,5), но имеет крайне неоднородную крупнопористую структуру, что свидетельствует о необходимости корректировки состава шихты.



Рис. 1. Влияние содержания ЗШО на температуру вспенивания ПСКМ.

Определены основные свойства синтезированных пеноматериалов (соотношение стеклобой/ЗШО 30/70): коэффициент эффективного вспенивания, плотность, пористость водопоглощение и прочность при сжатии (табл. 2). Среди исследованных ПСКМ стоит выделить состав на основе шлака Черепетской ГРЭС, структура которого представлена равномерно распределенными мелкими замкнутыми порами, что в совокупности с низким водопоглощением (15 %) и высокой прочностью (1,5 МПа) позволяет прогнозировать повышенные теплоизоляционные и конструкционные свойства ПСКМ на его основе. Шлак Черепетской ГРЭС был отмечен как перспективный, ещё на стадии анализа литературных данных, и этот вывод получил экспериментальное подтверждение. Прочность ПСКМ на основе других ЗШО находится в диапазоне 0,6–1,1 МПа, что сопоставимо с данными по прочности коммерческого пеностекла (0,5–1,9 МПа).

Внешний вид ПСКМ					
Вид ЗШО Свойство	ШЧ	ЗК	3P	3T	3Ш
κ _{эφφ}	2,17	2,58	3,78	5,02	3,78
Пористость, %	68±1	72 ± 1	79±1	83±1	79±1
Водопоглощение, %	15±0,5	24±0,5	23±0,5	32±0,5	16±0,5
Прочность, МПа	1,5±0,1	1,1±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	0,9±0,1
Плотность, кг/м ³	203±5	140±5	103±5	91±5	125±5

Таблица 2. Свойства ПСКМ на основе золошлаковых отходов теплоэлектростанций.

Согласно РФА фазовый состав синтезированных пеноматериалов представлен аморфной и кристаллической фазами. Кристаллическая составляющая всех синтезированных материалов с соотношением стеклобой/ЗШО 30/70 представлена единственной кристаллической фазой (Sodium Calcium Aluminum Silicate 0,23NaALSi₂O₈·0,77CaAl₂Si₂O₈ (3,2000 4,0300 3,7500), карточка PCPDFWIN №09-0467).

Таким образом, на основе золошлаковых отходов ТЭС (соотношение стеклобой/ЗШО составляет 30/70)

получены пеностеклокристаллические материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. Экспериментально доказана возможность полной замены стеклобоя на ЗШО при синтезе ПСКМ.

СРАВНЕНИЕ ФОРМЫ ИМПУЛЬСОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ОТ ПЬЕЗОКЕЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ РАЗРУШЕНИЯ В ПОЛЯРИЗУЮЩЕМ И ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕМ ПОЛЯХ ПРИ ПОСТОЯННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ. COMPARISON OF THE FORM OF ELECTRIC CURRENT PULSES FROM PIEZOKERAMICS IN THE PROCESS OF DESTRUCTION IN POLARIZING AND DEPOLARIZING FIELDS UNDER CONSTANT MECHANICAL LOAD.

Картунова Е.И., Жога Л.В., Бакулин П.А.

Kartunova E.I., Zhoga L.V., Bakulin P.A.. ВГТУ ИАиС, Волгоград, Россия, jenfet@mail.ru, levjog@mail.ru

Аннотация

При приложении импульса электрического поля (ЭП) постоянной напряженности к образцу пьезосегнетокерамики в цепи возникает ток , который состоит из тока зарядки конденсатора, поляризационного тока и сквозного тока проводимости [1]. Кроме того, в нём возникают механические напряжения из-за обратного пьезоэффекта и гетерогенной структуры[2]. Нагружение ступенчатой механической нагрузкой (МН) приводит к возникновению импульса тока, причиной которого является наличие пьезоэффекта и движение доменных границ[3]. В данной работе изучались импульсы тока при постоянной нагрузке когда пьезоэффект можно не рассматривать.

Annotation

When an electric field pulse (EM) of constant intensity is applied to a sample of piezoelectric ceramics, a current appears in the circuit, which consists of the capacitor charging current, the polarization current, and the through conductivity current [1]. In addition, mechanical stresses arise in it due to the inverse piezoelectric effect and heterogeneous structure [2]. Loading by a stepwise mechanical load (MN) leads to the appearance of a current pulse, the cause of which is the presence of a piezoelectric effect and the motion of domain walls [3]. In this paper we studied the current pulses at a constant load when the piezoelectric effect can not be considered.

1. Методика эксперимента и образцы.

Изготовленные по стандартной технологии в заводских условиях образцы сегнетокерамики ЦТС толщиной h=0,71 мм и диаметром d=20 мм вожженных электродов. Механическое нагружение осуществлялось методом осесимметричного изгиба[3], деформация измерялись с точностью 1мкм. Для измерения зависимости тока от времени в образце была использована модернизированная схема Мерца [4]. 2. Результаты опытов и обсуждение.

Результаты предоставлены на рисунках 1-2. За начало отсчёта взят момент подачи импульса электрического поля (ЭП) напряженностью E=1,5 MB/м, которое далее остается постоянным. После выдержки 120 секунд проводилось механическое нагружение (МН) $\sigma_1 = 26,36$ МПа (образцы 1 и 4) $\sigma_2 = 27,9$ МПа (образцы 2 и 3,5) (рис1), еще через 120секунд 26,36 МПа до значения $\sigma_3 = 52,72$ МПа. Значениям I₀ соответствуют максимальные значения тока при включении ЭП для каждого отдельного образца, что позволяло сравнивать реакцию образцов не только на электрическое,но и на совместное электрическое и механическое нагружения. Образцы 1 и 2 находились в деполяризующем поле. Образецы 3, 4,5 - в поляризующем поле.

Формы импульсов токов при активном приложении МН (рис.1) для всех образцов сложные, но их можно представить как результат сложения следующих друг за другом простых импульсов.

Можно отметить(рис.1), что в деполяризующем поле при активном нагружении от момента приложения МН до разрушения образца(1, 2(1), 2(2)) наблюдались серии импульсов, которые следовали один за другим, причем каждый из них был подобен импульсам появляющимся при постоянной механической нагрузке . В тоже время в поляризующем поле наблюдался один многовершинный импульс вплоть до разрушения образца



Импульсы токов при механическом активном нагружении (рис.1) отличаются ОТ ИМПУЛЬСОВ, возникающих при постоянной MH, H0 не приводящих к разрушению образца (Рис.2). При активном нагружении многовершинные импульсы развиваются десятки секунд в течение которых образец разрушается.

> Рис 1. Импульсы, возникающие в

деполяризующем (1, 2(1), 2(2)) и поляризующем (3,4,5) ЭП при активной МН образца.

Испытания были проведены на двадцати образцах. Обычным, с точки зрения кинетики разрушения,



представляется поведение образцов после приложения МН [5].Методика позволяет измерять долговечность от 0,5с. Образец 3 разрушился через 26 секунд. Образец 5 выдержал 120секунд после первого нагружения и после второй ступени нагружения разрушился с задержкой в 12с секунд.

Рис.2. Формы импульсов, возникающих при постоянной нагрузке(E = 1,5MB/м, σ 1 = 26,36 МПа) в интервале между 120с до 240с, образец 5 в поляризующем поле;

Использованная методика испытания позволяет получить информацию об изменениях в структуре образцов, поскольку во время нагружения происходит изменения поляризации о чем свидетельствует изменения поляризационного тока [6-8]. На рис.2 для образца 5 мы видим одномодовые импульсы тока при отсутствии активного механического нагружения. Одномодовые импульсы тока при постоянном МН, как видно из рисунка, имеют вид отличный от сложных большей длительности, полученных при активном нагружении.

Отметим, что в момент активного нагружения образцов можно увидеть не только увеличение тока ,т.е. рождение импульса за счет явления пьезэффекта образца, но и его изменения при постоянной механической нагрузке после прохождения максимального значения нагрузки, при этом скачки тока при этом могли превышать значения его пика при росте МН. Это дает возможность считать его единым сложным импульсом ,составленным из нескольких одномодовых, но наложившихся друг на друга. Это показано на врезках рис.2 и рис.1(образец 5) вблизи 120с и 240с. Можно также отметить тождественность изменения во времени импульса тока при активном механическом нагружении, если образец не разрушался и развития импульса тока, если происходил процесс разрушения образца при постоянном значении МН.

Ток абсорбции, обусловленный поведением свободных зарядов, дает отрицательный импульс и при разрушении образцов 4 и 5 имеет, примерно, одинаковое значение в относительных единицах (относительно максимального значения тока при включении ЭП).

Заключение

При постоянной нагрузке возникают одномодовые импульсы тока. При активном нагружении в поляризующем поле появляются многовершинные импульсы длительность которых достигает десятки секунд в течение которых образец разрушается. При активном нагружении в деполяризующем поле появляются серии импульсов, каждый из которых подобен импульсу при постоянной МН. Следовательно, можно предположить ,что природа импульсов при постоянной нагружении с пьезоэффектом и с доменными и дислокационными процессами, приводящими к перестройкам во время процесса разрушения образца. Серия импульсов в деполяризующем поле можно связать с облегчением доменных переориентаций при воздействии механической нагрузки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Ю.В.Подгорный, К.А. Воротилов, А.С.Сигов // Токи утечки в тонких сегнетоэлектрических пленках ФТТ. 2012. – Т. 54, В. 5. – С. 859-862
- Коренева В.В.// Исследование разрушения сегнетокерамики при одновременном действии электрического поля и механических напряжений: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.04 / Коренева Вера Викторовна. - Волгоград., 2014. - 16 с.
- 3. Merz WJ. Domain Properties in BaTiO₃ [текст] // Phys. Rev., 1952. №88 C. 421-425
- 4. Жога Л.В., Шильников А.В., Шпейзман В.В.//Кинетика разрушения пьезокерамики при одновременном действии механических и электрических полей // Изв. РАН сер. физ. 2003. № 8. Т. 67. С. 1207-1210.
- 5. Лалетин Р. А., Бурханов А. И., Жога Л. В., Шильников А. В., Сигов А. С., Воротилов К. А. // Влияние механических напряжений на диэлектрический отклик тонких сегнетоэлектрических пленок РZT ./Физика твердого тела. 2006. Т. 48, N 6. С. 1109-1110.
- 6. Жога Л. В., Нестеров В. Н., Кочергин И. В.//Абсорбционный ток в нагруженной сегнетокерамике./Физика твердого тела. 2009. Т. 51, Вып. 7. С. 1439-1440.
- Жога Л. В., Дмитрук М. И., Габриэлян А. В., Жога И. Л., Захаров К. А.// Релаксация в поликристаллической сегнетокерамике при одновременном действии механических напряжений и электрического поля./ Известия РАН. Серия физическая. - 2011. - Т. 75, N 10. - С. 1479-1483. –

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НИТРИДИЗАЦИЯ ГАФНИЕВОЙ ФОЛЬГИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ THE HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION OF HAFNIUM FOIL WITH THE APPLICATION BY APPROACH OXIDATIVE CONSTRUCTION

КовалевИ.А., ШевцовС.В., ОгарковА.И., КоноваловА.А., ЧернявскийА.С., СолнцевК.А. Kovalev I.A., ShevtsovьS.V., Ogarkov тА.I., Konovalov A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Институт металлургии и материаловедения им.АА.Байкова РАН, г.Москва, Россия. vankovalskij@mail.ru

Аннотация – Подход окислительного конструирования был реализован для создания компактных образцов керамики нитрида гафния. Кинетика процесса высокотемпературной нитридизации гафния с образованием HfNx характеризуется двухстадийностью. С увеличением температуры и продолжительности процесса происходит уменьшение параметра кристаллической решетки нитрида.

Abstract – The compact samples of hafnium nitride ceramics by approach oxidative construction were producted. The kinetics of the high-temperature hafnium nitridation process, with HfN_x formation, comprises two stages. With increasing nitridation temperature and time, the lattice parameter of the nitride decreases.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид гафния характеризуется такими свойствами, как высокая температура плавления, стойкость в химически агрессивных средах, высокая твердость, высокие значения электропроводности, устойчивость к износу и коррозии [1–2]. Вследствие этого керамика на основе нитрида гафния является перспективным материалом. Традиционные способы создания керамических изделий на основе нитрида гафния базируются на компактировании и спекании соответствующих порошков. Предложенный авторами подход окислительного конструирования [3], основанный на высокотемпературной контролируемой нитридизации металла с заданной конфигурацией, был реализован для создания компактных образцов керамики нитрида гафния. Кинетика процесса высокотемпературной нитридизации гафния и особенности структуры получаемой керамики не исследованы.

Цель работы – установление закономерностей изменения массы поглощенного гафнием азота и фазового состава керамики в процессе высокотемпературной нитридизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитридизацию образцов длиной 60.0 мм и сечением 3.0 × 0.5 мм из фольги гафния марки ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77) проводили по методике [3] посредством быстрого нагрева (1 000 град./мин.) в атмосфере азота (квалификация "особо чистый") до 1 800, 2 000 и 2 400 °C. Заданную температуру поддерживали в течение 60 мин. Кинетику насыщения гафния азотом экспериментально определяли по приросту массы образца в течение 60 мин. Погрешность измерения массы составляла ±0.0001 г. В процессе нагрева оценивали изменение электросопротивления образца.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РД) в геометрии Брегга-Брентано с использованием Си_{«α}-излучения (прибор СУР-01 "РЕНОМ"). Дифрактограммы получали с приповерхностного слоя (~ 5 мкм). Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к Θ = 90° функцией Нельсона-Райли и аппроксимации их прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 0.00005 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ


Рис. 1 – Зависимость прироста массы преформы от времени процесса нитридизации гафния при 2 400 °C.

Линия - расчет, точки - эксперимент.

Рис. 2 – Зависимость электропроводности от времени нагрева при температуре 2 400 °C.

Кривая 1 на рисунке 1 характеризует кинетику прироста массы образца в процессе синтеза нитрида при 2 400 °С. На первой стадии процесса (до 21 мин.) экспериментальные данные 1 хорошо аппроксимируется экспонентой $\Delta m = m_0[1 - exp(- kt)]$ (кривая 2), на второй стадии происходит линейное отклонение от экспоненты (3).

Первая стадия соответствует процессу образования нитрида HfN_x, вторая – насыщению его азотом. Исследование структуры образцов показало, что эта зависимость коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки (таблица 1), причем он уменьшается с увеличением температуры и продолжительности процесса. На рисунке 2 на графике зависимости электропроводности образца фиксируется наступление плато изменения электрофизических характеристик, что говорит о однородности полученного материала и прекращении насыщения образца азотом.

Температура	Продолжительность п	роцесса,	2 11M	V
процесса,°С	мин.		<i>d</i> , HM	X
1 800	60		0.45245±0.00005	<i>x</i> >1
2 000	30		0.45242±0.00005	<i>x~</i> 1
2 000	60		0.45242±0.00005	<i>x~</i> 1
2 400	30		0.45190±0.00005	<i>x</i> <1
2 400	60		0.45187±0.00005	<i>x</i> <1

Таблица 1 – Зависимость параметра кристаллической решетки (а) керамики HfN_x от режима процесса.

Из рентгеновских дифрактограмм приповерхностного слоя (Рис. 3) следует, что для всех образцов характерна крупнозеренная структура (от нескольких единиц до десятков мкм) HfN_{*} (пространственная группа Fm $\overline{3}$ m).



Рис. 3 – Дифрактограммы приповерхностного слоя керамики.

а – 1 800 °С, 60 мин.; 6 – 2 400 °С, 60 мин.; в – 2 000 °С, 30 мин.; г – 2 000 °С, 60 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия. 1986. 928 с.
- 2. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение. 1965. 491 с.
- Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). – 2008.

CINHTE3 IN CTIEKAHINE HAHOTOPOUIKOB JA3EPHOFO COCTABA (Y_{3-X}ND_x)SCAL₄O₁₂ SYNTHESIS AND SINTERING OF LASER COMPOSITION (Y_{3-X}ND_x)SCAL₄O₁₂ NANOPOWDERS

Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Солнцев К.А.

Kolomiets T.Yu., Telnova G.B., Solntsev K.A.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова PAH kolomiets.timofey@gmail.com

В представленной работе были синтезированы нанопорошки иттрий-алюминиевого граната лазерного состава (Y_{3-x}Nd_x)ScAl₄O₁₂ при x=0,06 методом количественного соосаждения карбонатных соединений при соответствующем катионном соотношении Y:Nd:Sc:Al=2,94:0,06:1:4. Полученные этим методом солипрекурсоры при температуре синтеза 1100°С переходили в слабо агломерированные нанопорошки ИСАГ:Nd, которые легко спекались в вакууме при 1700°С до прозрачного состояния и относительной плотности 99,7%.

In the present work nanopowders of yttrium-aluminum garnet with laser composition $(Y_{3-x}Nd_x)ScAl_4O_{12}$ at x = 0.06 were synthesized by the method of the quantitative co-precipitation of carbonate compounds with the corresponding cationic ratio of Y:Nd:Sc:Al=2,94:0,06:1:4. The precursor salts obtained by this method passed into slightly agglomerated nanopowders of YSAG:Nd at the 1100°C which were easily sintered in vacuum at 1700°C to a clear state and a relative density of 99.7%.

Для получения высокоплотного компакта наночастиц иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂ (ИАГ) и формирования в процессе его спекания беспористой структуры керамики необходимо использовать в

качестве исходных компонентов монофазные монодисперсные нанопорошки с заданным химическим составом и определенными физико-химическими свойствами. Легирующую добавку Sc₂O₃ вводят в лазерный материал не только для модифицирования оптико-спектроскопических свойств, но и для увеличения магнитного момента частиц исходного порошка иттрий-скандий-алюминиевого граната, активированного ионами неодима (ИСАГ:Nd) [1]. Последний фактор оказывает на частицы ориентирующее действие, сопровождающееся образованием текстуры как в сырце, так и в спеченных образцах прозрачной керамики, что способствует формированию более совершенных межзеренных границ и снижению оптических потерь при прохождении границ зерен.

В данной работе был исследован модифицированный способ химического соосаждения катионов металлов при синтезе прекурсоров монодисперсных нанопорошков ИСАГ:Nd⁺³, полученных в системе Y₂O₃/Nd₂O₃-Sc₂O₃-Al₂O₃ с молекулярной формулой (Y_{3-x}Nd_x)ScAl₄O₁₂ при x = 0,06 (2 ат.% Nd), гидрокарбонатом аммония (1,2-1,8М водный раствор NH₄HCO₃) при воздушно-инжекторном распылении водного раствора солей хлороводородной кислоты при соответствующем катионном соотношении (Y:Nd:Sc:Al=2,94:0,06:1:4) при контроле температуры и pH (6-9) в зоне реакции. При термолизе карбонатного прекурсора при 1100°C образуется слабо агломерированный, легко спекающийся нанопорошок модифицированного граната ИСАГ:Nd, рентгенограмма которого приведена на рисунке 1.



Рис.1 Рентгенограмма продукта разложения прекурсора после термообработки при 1100°С

 Исследованы процессы вакуумного спекания опытных образцов из синтезированных монофазных порошков ИСАГ:Nd. В процессе вакуумного обжига при 1700оС получены образцы монофазной мелкокристаллической керамики на основе активированного граната состава Y2,94 Nd0,06ScAl4O12 со средним размером кристаллов порядка 3 мкм (рис.2). Значение параметра а кубической элементарной ячейки составляет 1,2210 нм, а рентгеновской плотности 4,4877 г/см3.



Рис.2 Электронно-микроскопический снимок аншлифа полученной керамики ИСАГ:Nd+3

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК», договор №10656ГУ2/2016.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Tao Feng, Jianlin Shi, Jiyang Chen, and Danyu Liang. Fluorescence emission enhancement of transparent Nd:YSAG ceramics by Sc₂O₃ doping. J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V.22, №10, p.2134-2137.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ESTIMATION OF OXINITRID CERAMICS PERSPECTIVENESS

Ларионов М.Д., Просвирнин Д.В. Колмаков А.Г Larionov M.D., Prosvirnin D.V., Kolmakov A.G. ИМЕТ РАН, Москва, Россия Larionov1996@mail.ru

В данной работе был поведен обзор литературных источников для описания способов производства и применения керамики на основе оксинитрида алюминия. На основании изученных источников и данных был сделан вывод о целесообразности применения такой керамики и об её перспективности.

In this paper, a review of literature sources for describing the methods of production and use of ceramics based on aluminum oxynitride was conducted. Based on the sources and data studied, a conclusion was made about the advisability of using such ceramics and its prospects.

В настоящее время существует потребность в защитных прозрачных материалах, в различных областях техники, от производства стекол для оптических приборов до авиастроения и машиностроения. На данный момент существует множество прозрачных материалов: силикатные стекла, Сапфировые стекла, керамика и другие[1-3]. В данной работе будет рассмотрена оксинитридная керамика Al₂₃O₂₇N₅ (AlON), обладающая оптичискими свойствами и имеющая повышенные защитные характеристики при сравнительно не большом весе [4].

Первые данные, говорящие о возможности существования фазы состава AlN-Al₂O₃ и решеткой типа шпинель датируются 1959 годом [5]. Эти данные были через несколько лет экспериментально подтверждены

другими исследовательскими группами [6,7], что вызвало интерес к новому материалу. В 1972 году были опубликованы две независимые статьи, посвященные соединениям системы Si₃N₄-Al₂O₃-AlN [8,9]. Эти работы вызвали дискуссию о точности и достоверности известной на тот момент диаграммы фазового равновесия Al₂O₃-AlN. В 1978 году группа исследователей под руководством James W. Mccauley опубликовала работу [10], в которой была уточнена диаграмма фазового равновесия системы Al₂O₃-AlN, представлена кристаллографическая модель оксинитрида алюминия, выведена формула данного соединения и введен в оборот термин ALON. Наконец, в следующем году(1979) данная группа исследователей первой получила оптически прозрачные образцы оксинитрида алюминия [11].

Производство керамики делится на несколько этапов. Начальный этап - это синтез порошков, существуют различные методы синтеза: плазмохимический синтез, синтез путем алюмотермической реакции в восстановительной атмосфере N₂-CO[12] и другие способы. Так же, могут применяться добавки РЗМ для улучшения спекаймости и уменьшения пористости, на этапе смешивания порошков. К порошкам предъявляются высокие требования к химической чистоте и размеру фракции частиц. Следующий этап – это компактирование образцов способами горячего и холодного прессований. Далее происходит термическая обработка в интервале температур от 1600 – 1900°С [13]. И заключительный этап это шлифовка и полировка.

Применение оксинитриднрой керамики разнообразно, однако основной способ применения это защитные стекла, так как керамика обладает хорошими защитными характеристиками при малом весе, в сравнение, например, с бронестеклом. Так же оксинтиридная керамики имеет хорошие оптические характеристики и находит применение в лазерах и приборах специального назначения, так как обладает прозрачностью вплоть до среднего инфракрасного диапазона. Поликристаллический тип материала позволяет придавать изделиям из него в процессе формования и спекания различные сложные формы, что не возможно при использование сапфирового стекла. В сумме все эти достоинства позволяют указывают на перспективности использования оксинитридной керамики в производстве.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Kolmakov A.G., Oparina I.B., Sevoctyanov M.A., Arzhakov M.S., Lukovkin G.M. Composite based on polymethylmethacrylate with fractal clusters of ZrO₂ particles // Eurasian Physical Technical Journal, 2015. V.12. №2(24). P.33-36.
- 2. Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them Russian Metallurgy (Metally), 2015. №10. p.800-804.
- 3. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Парфенов А.А. Прозрачные ударостойкие композиционные материалы с ортогональным распределением элементов и защитные конструкции на их основе // Интеграл, 2015. №1,2 (81-82). С.50-53.
- 4. Bakas M. P., Lillo T. M., Chu H. S. Method of forming aluminum oxynitride material and bodies formed by such methods : пат. 7833922 США. 2010.
- 5. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula AlN-Al2O3 instead of the previous one Al3O4 //Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1959. T. 32. №. 11. C. 1264-1265.
- 6. Long G., Foster L. M. Crystal phases in the system Al2O3–AlN //Journal of the American Ceramic Society. 1961. T. 44. №. 6. C. 255-258.
- 7. Adams I., AuCoin T. R., Wolff G. A. Luminescence in the System Al2 O 3-AIN //Journal of The Electrochemical Society. 1962. T. 109. №. 11. C. 1050-1054.
- Jack K. H., Wilson W. I. Ceramics based on the Si-Al-ON and related systems //Nature. 1972. T. 238. №. 80. – C. 28-29.
- 9. Oyama Y. Solid solution in the ternary system, Si3N4-AlN-Al2O3 //Japanese Journal of Applied Physics. 1972.

- T. 11. - №. 5. - C. 760.

- 10. McCAULEY J. W. A simple model for aluminum oxynitride spinels //Journal of the American Ceramic Society. 1978. T. 61. №. 7-8. C. 372-373.
- McCauley J. W., Corbin N. D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON) //Journal of the American Ceramic Society. – 1979. – T. 62. – №. 9-10. – C. 476-479.
- 12. Ruan G. et al. New Method of Synthesizing Aluminum Oxynitride Spinel Powders //Journal of the American Ceramic Society. 2013. T. 96. №. 6. C. 1706-1708.
- Gilde G. A., Patel P. J., Lasalvia J. C. Method for making dense polycrystalline aluminum oxynitride : пат. 7163656 США. – 2007.

CE:YAG КЕРАМИКА: ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА CE:YAG CERAMICS: INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON LUMINESCENCE AND OPTICAL PROPERTIES

Лукьяшин К. Е, Шитов В.А, Ищенко А.В.*, Шевелев В.С.*, Шульгин Б.В.*, Басырова Е.Р. Lukyashin K.E., Shitov V.A., Ishchenko A.V.*, Shevelev V.S.*, Shulgin B.V.*, Basyrova E.R. *Россия, Екатеринбург, Институт электрофизики УрО РАН* **Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет. kostya@iep.uran.ru*

Представлены результаты исследования влияния на люминесцентно-оптические свойства способов синтеза прозрачной 0,1 ат.% Се:YAG и 1 ат.% Се:YAG керамики из нанопорошков диаметром порядка 10-15 нм. Прозрачность на длине волны 600 нм для образцов керамик составила от 58 до 82 %.

Results of influence of synthesis conditions on luminescence and optical properties transparent ceramics 0,1 at.% Ce:YAG and 1 at.% Ce:YAG from nanopowders with a diameter about 10-15 nm are presented. The optical transmittance of samples at the wavelength of 600 nm is equal from 58 to 82%.

Большинство сцинтилляционных материалов, используемых в детекторах ионизирующего излучения, применяются в монокристаллической форме. Хорошо известно, что выращивание сцинтилляционных кристаллов с высокой температурой плавления является трудоёмким и дорогостоящим процессом. Одним из перспективных подходов является замена монокристаллов керамическими материалами [1].

Важными факторами, влияющими на сцинтилляционные свойства, являются высокое оптическое качество материала, высокий эффективный атомный номер, малое время затухания сцинтилляций, равномерность распределения ионов активатора в кристаллической решётке. Керамическая технология предлагает возможность изготовления высокопрозрачных и крупноразмерных материалов граната при более низких температурах и с однородным или контролируемым градиентным распределением ионов активатора [2,3].

В настоящем сообщении мы представляем результаты исследования зависимости оптических и люминесцентных свойств одного из известных сцинтилляционных керамических материалов алюмоиттриевого граната Y₃Al₅O₁₂, активированного ионами церия Ce³⁺ (Ce³⁺:YAG) с концентрацией допанта 0,1 и 1 ат.%, от особенностей технологии синтеза. Мы полагаем, что синтез керамики является ключевым звеном для одновременного достижения высокого уровня легирования и однородности распределения ионов активатора в кристаллической решётке.

Керамические образцы Ce³⁺:YAG синтезировалась из нанопорошков Al₂O₃, Y₂O₃, 1 ат.% Ce³⁺:Y₂O₃ диаметром порядка 10-15 нм собственного производства, полученных методом лазерной абляции мишени [4]. В качестве исходных грубых порошков брались коммерческие порошки с чистотой >99.99%. Порошки синтезировались в метастабильных фазах и для их перевода в основные фазы осуществлялись атмосферные отжиги в муфельных электропечах с карбидокремниевыми нагревателями при температуре 1200 и 900 °C в течении 3-х часов для нанопорошков Al₂O₃ и Y₂O₃, 1 ат.% Ce³⁺:Y₂O₃ соответственно. Для синтеза Ce³⁺:YAG с необходимой концентрацией церия брались нанопорошки Al₂O₃, Y₂O₃, 1 ат.% Ce³⁺:Y₂O₃ в необходимой стехиометрической пропорции. Смешивание нанопорошков производилось на шаровой мельнице с наклонной осью в пластиковой ёмкости в среде этилового спирта в течении 48 часов. Массовое соотношение порошок:шары:спирт составляло соответственно 1:4:8. В качестве спекающей добавки во время смешивания порошков добавлялся 0,5 масс.% ТЕОСа (Тетраэтоксисилан). Далее осуществлялось выпаривание смеси в ротационном вакуумном испарителе и осуществлялся атмосферный отжиг при температуре 600 °C в течении 3-х часов для удаления остатков спирта.

Прессование смесей порошков в компакты осуществлялось методом одноосного статического прессования давлением 200 МПа в металлической пресс-форме с рабочим диаметром 14 мм до плотности 40-50 % от теоретической плотности YAG (4,55 г/см³). Для удаления органических примесей керамики отжигались на атмосфере при температуре 800 °С в течении 3-х часов. Спекание компактов производилось в высоковакуумной электропечи с графитовыми нагревателями при давлении 5х10⁻⁵ мбар и температуре 1700-1780 °С в течении 20 часов. После вакуумного спекания образцы имели чёрный цвет из-за дефицита кислорода в структуре. Для восполнения дефицита образцы отжигались в воздушной атмосфере при температуре 1700-

В рамках этой процедуры образцы синтезировались двумя различными способами. Принципиальное отличие между ними заключается в синтезе основной фазы алюмоиттриевого граната: непосредственно во время спекания (1 – первый способ) и до спекания (2 – второй способ). В первом способе смесь порошков после отжига дополнительно просеивается через сито 200 меш и затем отжигается (образцы №2406 – 1 ат.% Се, №2421 – 0,1 ат.% Се), либо не отжигается (образцы №2405- 1 ат.% Се, №2420 – 0,1 ат% Се) в воздушной атмосфере при температуре 600 °С в течении 3-х часов для удаления органических примесей. При этом температура вакуумного спекания составляла 1700 °С в течении 20 часов. Во втором способе ещё до спекания (образцы №1851 – 1 ат.% Се, №1854 – 0,1 ат.% Се) смесь порошков после отжига переводилась в YAG в виде брикетов с плотностью 20 % от теоретической плотности при температуре 1200 °С в течении 3-х часов в атмосферной печи. Далее брикеты дробились и измельчались как при процедуре смешивания порошков. При этом температура вакуумного спекания составляла 1780 °С в течении 20 часов. В результате выполнения вышеприведенных процедур синтеза получены 6 образцов с концентрацией активатора 0,1 и 1 ат.% размерами Ø10х2 мм.

Оптические свойства синтезированных керамических образцов Ce³⁺:YAG измерены на двухлучевом оптическом спектрофотометре Shimadzu UV-2450 (200-900 нм). Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерены на установке на основе монохроматора МДР-23, оборудованного рентгеновским источником УРС-1,0 (W-анод, 20 кВ, 14 мА) и фотоумножителями Hamamatsu R928 и ФЭУ-106.

Спектры оптического поглощения и пропускания исследуемых образцов представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На спектрах наблюдаются ярко выраженные полосы поглощения с максимумами в районе 228, 260, 304, 338 и 457 нм, связанные с 4f→5d переходами в ионах Ce³⁺. Прозрачность на длине волны 600 нм для образцов составила от 58 до 82 %.



Рис. 1. Спектры оптического поглощения образцов Се³⁺:YAG

Рис. 2. Спектры оптического пропускания образцов Се³⁺:YAG

Интенсивность полос поглощения ионов церия, а также коэффициент пропускания в области 500– 900 нм, определяющий оптическое качество образцов, непосредственным образом зависит от концентрации ионов Ce³⁺ в решётке YAG (рис. 1 и 2). Чем ниже концентрация ионов церия, тем выше оптическое качество образцов. Мы предполагаем, что это может быть связано с нехваткой времени атмосферного отжига для образцов с более высокой концентрацией активатора. Образцы керамик не отожжённые после просеивания через сито 200 меш, по-видимому, содержат более высокую пористость и другие дефекты кристаллической структуры YAG образованные вследствие попадания в порошок органики. В результате анализа спектров оптического поглощения и пропускания можно сделать вывод, что образцы, синтезированные вторым способом, содержат меньшее количество ионов Ce³⁺. Исходя из этого результата, первый подход более предпочтителен с точки зрения точной дозировки допанта.

Спектры РЛ образцов измерены в диапазоне 200-800 нм (рис. 3). Из рисунков видно, что у всех образцов наблюдается интенсивная полоса свечения с максимумом в районе 525–538 нм, соответствующая излучательным 5d—²F_{5/2}, ²F_{7/2} переходам в ионе Ce³⁺. При росте концентрации допанта максимум спектра свечения сдвигается с 525 до 538 нм. В области 240-460 нм наблюдается свечение процессов распада автолокализованных экситонов (АЛЭ) в матрице YAG. Сложная форма полосы АЛЭ обусловлена наличием полос поглощения Ce³⁺ в этой области. Дополнительно на спектрах наблюдаются полосы неконтролируемых примесей РЗЭ Gd³⁺ и Tb³⁺ (рис. 3), наличие которых в ничтожных количествах не влияет на основное свечения ионов Ce³⁺. Интенсивность полосы АЛЭ косвенно указывает на относительную концентрацию ионов церия в YAG. Чем выше концентрация церия, тем ниже интенсивность полосы АЛЭ. Исходя из этого, по спектрам РЛ, также, как и по спектрам оптического поглощения и пропускания, можно сделать вывод (см. выше) о меньшем содержании ионов Ce³⁺ в решётке YAG при втором способе синтеза керамики.



Рис. 3. Спектры РЛ образцов прозрачной керамики Ce³⁺:YAG

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. C. Greskovich, S. Duclos, Annu. Rev. Mater. Sci., 27 (1), 69-88, (1997).
- S.N. Bagayev, V.V. Osipov, V.I. Solomonov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, S.M. Vatnik, I.A. Vedin, *Opt. Mater*, 34, 1482–1487, (2012).
- V.V. Osipov, V.A.Shitov, V.I.Solomonov, K.E.Lukyashin, A.V.Spirina, R.N.Maksimov, *Ceramics International*, 41, 13277–13280, (2015).
- 4. V.V. Osipov, Yu.A. Kotov, M.G. Ivanov, et al., *Laser Phys.*, 16, 116–125, (2006).

КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ОБЖИГА В СВС-РЕАКТОРЕ.

CONSTRUCTION CERAMICS FROM SILICON NITRIDE WITH CALCIUM ALUMINATES ADDITIVES RECEIVED BY THE SINTERING METHOD IN THE SHS-REACTOR.

Лысенков А.С.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Титов Д.Д.¹, Петракова Н.В.¹, Ивичева С.Н.¹, Захаров А.И.², Попова Н.А.², Закоржевский В.В.³, Боровинская И.П.³

Lysenkov A.S., Kargin Yu.F., Titov D.D., Petrakova N.V., Ivicheva S.N., Zakharov A.I., Popova N.A, Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. *1 – Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), toxa55@bk.ru,*

- 2 Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
- 3 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук.

Аннотация

В работе рассмотрено получение прочной плотной керамики на основе нитрида кремния методом спекания в CBC-реакторе. В качестве спекающей, использовали добавку в системе Al₂O₃-CaO. Содержание добавки варьировалось от 5 до 15 масс. %. Установлено, что увеличение количества вводимого в исходную шихту кремния, увеличивает прочностные характеристики материала за счет образования вторичного нитрида кремния во время обжига.

The paper considers preparation of a strong and dense ceramics based on silicon nitride by sintering in a SHS reactor. As a sintering agent, an additive was used in the Al_2O_3 -CaO system. The content of the additive varied from 5 to 15 wt. %. It is established that an increase in the amount of silicon introduced into the initial charge increases the strength characteristics of the material due to the formation of secondary silicon nitride during sintering.

Нитрид кремния – один из самых перспективных высокотемпературных материалов. Нитрид кремния и материалы на его основе обладают высокой рабочей температурой до 1400-1750°C, износостойкостью, химической инертностью, повышенной (особенно нитрид кремния) прочностью и трещиностойкостью [1, 2]. Поэтому появление указанных материалов позволило поставить вопрос о замене металлических изделий керамическими для работы в экстремальных термомеханических условиях, например, в горячей зоне газотурбинных и поршневых двигателей. Продолжается замена твердосплавных и других видов режущего инструмента на более эффективный керамический инструмент, т.к. керамика выгодно отличается от них, например, в области обработки чугуна или суперсплавов. В настоящее время в развитых странах проводятся исследования, направленные на использование изделий из нитрида и карбида кремния практически во всех отраслях промышленности. Они уже нашли широкое применение в аэрокосмической, металлургической, химической, электронной и других отраслях промышленности [3, 4].

Существует несколько методов получения керамики из нитрида кремния: обжиг в среде азота без приложения давления, реакционное спекание, горячее прессование (ГП), горячее изостатическое спекание (ГИП). Перечисленные методы являются наиболее применимыми в промышленности. Высокие свойства достигаются у материалов, полученных последними двумя методами, однако большая энергоемкость и невозможность получения заготовок изделий сложной формы, а также использование в качестве прессоснастки высокоплотного и дорогостоящего графита делает ограниченным получение материалов по этому методу. Методом реакционного спекания невозможно получить плотные материалы с пористостью меньше 5 об. %. Использование метода химического осаждения из газовой фазы приводит к получению материалов с практически теоретической плотностью, но из-за технологических сложностей затруднено их серийное производство [5].

В данной работе применен иной способ обжига - спекание керамических заготовок в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС метод основан на том, что выделившееся в результате экзотермической реакции тепло благодаря теплопередаче нагревает соседние слои вещества, возбуждает в них реакцию и приводит к возникновению самораспространяющегося процесса горения. Данный способ пока не нашел широкого применения в производстве изделий из нитрида кремния, но имеет перспективы внедрения. Ранее были получены керамические материалы на основе нитрида кремния в режиме обжига СВС [6, 7]. В качестве спекающих добавок использовали иттрий-алюминиевый гранат и муллит. В данной работе использовали в качестве спекающей добавки алюминаты кальция [87]. Целью работы являлось получение плотной прочной керамики из нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция методом обжига в СВС-реакторе, а также изучение физико-химических и механических свойств спеченных материалов.

В качестве исходных материалов использовали порошки нитрида кремния и нитрида алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) (ИСМАН РАН). Порошок Si₃N₄, полученный методом CBC, представлял собой хорошо закристаллизованные волокнистые частицы нитрида кремния, со средним размером, после измельчения в планетарной мельнице, в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм (рис. 1). Содержание α - нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 м²/г.

Спекающую добавку (эвтектический состав 33,5мас.% CaO + 66,5 мас.% Al₂O₃) в системе Al₂O₃-CaO выбирали на основании данных по фазовым равновесиям [9]. Для синтеза добавки смешивали Al(OH)₃ (марка X4) и CaCO₃ (марка X4) в вибромельнице с шарами из оксида циркония в среде спирта (соотношение по массе материал: шары 1:5), полученный порошок сушили и протирали через сито (размер ячейки 0,063 мм). Для получения добавки требуемого фазового состава смесь обжигали при температуре 1200°C в течении двух часов. После синтеза, добавку дезагрегировали в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 30 минут. По данным РФА синтез добавки алюминатов кальция при этих условиях проходит не до конца. Помимо основных фаз CaAl₂O₄ и CaAl₄O₇, так же присутствует фаза Ca₁₂Al₁₁O₃₃, что свидетельствует о том, что процесс синтеза добавки не полностью завершен. Поэтому проводили дополнительную термообработку добавки в течение 4 часов, что обеспечивает получение эвтектической смеси необходимого состава.

В работе использовали технический кремний марки КРОО (ГОСТ2169-69).

Смешение нитрида кремния, кремния и спекающей добавки проводили в планетарной мельнице, содержание добавки 7, 10 и 15 мас.%. Так же в исходную шихту вводили сверх 100 % по массе от 15 и 30 мас.% элементарного кремния. Введение элементарного кремния связано с частичным реакционным спеканием, т.к. во время реакционного спекания получаемый материал (вторичный нитрид кремния) увеличивается в объёме и будет заполнять внутренние поры [10].

Затем методов полусухого одноосного двустороннего прессования формовали образцы в виде балочек 50x5x5 мм. Балочки размещали внутри шихты в CBC-реакторе. Образцы спекали в CBC-реакторе по режиму: температура горения шихты достигала 1900 °C за 120 секунд, время выдержки при этой температуре составляла примерно 150 секунд, затем происходило остывание реактора. Весь процесс от загрузки образцов до их извлечения составил 2 часа.

После спекания исследовались структура и керамические свойства данных образцов. Таким образом, при использовании метода обжига в CBC-реакторе низкого давления CBC-30 получена керамика на основе нитрида кремния с разным содержанием спекающей добавки алюминатов кальция. Свойства керамики без введения кремния с 15 % спекающей добавки: прочность при изгибе при комнатной температуре до 350 МПа и плотность 3,03 г/см³. Наилучшие свойства получены у керамики на основе нитрида кремния с 15 мас.% Si со следующими свойствами: прочность при изгибе при изгибе при изгибе при комнатной температуре до 30 мас.% Si со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 540 МПа и плотность 3,09 г/см³.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Эванс А.Г., Ленгдон Т.Г. Конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980, 256 с.
- 2. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика // М. Металлургия, 1986. 277 с.
- 3. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения // Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
- 4. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе // Металлургия, 1984. 136 с.
- 5. Перевислов С.Н., Чупов В.Д. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА КРЕМНИЯ // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 3. С. 17-23.
- 6. Лысенков А.С., Захаров А.И., Закоржевский В.В. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА // Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 17-19.
- 7. Патент RU 2458023: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ. Боровинская И.П., Закоржевский В.В., Захаров А.И., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А. Заявка: 2011108975/03, 11.03.2011; ; Опубликовано: 10.08.2012 Бюл. № 22.
- 8. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Солнцев К.А. МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ //

Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892-896.

- 9. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы // Наука, 1969. 822 с.
- Гузман И. Я. Реакционное спекание и его использование в технологии керамики и огнеупоров: Учебное пособие // РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1996. С. 1-55.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В МАНАГАНИТАХ СА₁₋, BI, MNO₃₋ THERMOELECTRIC PROPERTIES AND OXYGEN NONSTOICHIOMETRY OF THE MANGANITES CA₁₋, BI, MNO₃₋

Меркулов О.В., Калинкин М.О., Леонидов И.А., Патракеев М.В. Merkulov O.V., Kalinkin M.O., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. *Россия, Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург Merkulov@ihim.uran.ru*

Аннотация. Перовскитоподобные оксиды Ca_{1-x}Bi_xMnO₃₋₆ являются материалами с высокими показателями термоэлектрической добротности. Однофазные образцы были получены путем глициннитратного синтеза. Измерения содержания кислорода, электропроводности и термоЭДС образцов выполнены в диапазоне температур 750–950°С и изменении парциального давления кислорода в газовой фазе от 10⁻⁵ до 1 атм. Обсуждается влияние концентрации висмута, температуры и парциального давления кислорода на термоэлектрические характеристики оксидов.

Annotation. Perovskite-like oxides $Ca_{1-x}Bi_xMnO_{3-\delta}$ are materials providing high thermoelectric performance. Synthesis of the samples was carried out via a one-pot auto-combustion method. The oxygen content, conductivity and thermopower were measured at 750–950 °C in the oxygen partial pressure range $10^{-5} - 1$ atm. An impact of bismuth concentration, temperature, and partial pressure of oxygen on thermoelectric properties of oxides is discussed.

Оксиды переходных металлов привлекают значительный интерес в сферах развития технологий по использованию возобновляемых источников энергии, таких как твердооксидные топливные элементы, высокотемпературные сверхпроводники и термоэлектрические преобразователи энергии. Перовскитоподобные манганиты

Ca_{1-x}Bi_xMnO_{3-б} обладают высокими показателями термоэлектрической добротности. Известно, что изменение кислородной нестехиометрии оказывает влияние на электропроводность и термоЭДС оксидов. В настоящей работе проведено исследование влияния температуры и парциального давления кислорода на содержание кислорода и электротранспортные свойства твердых растворов Ca_{1-x}Bi_xMnO_{3-б}.

Синтез сложных оксидов Ca_{1-x}Bi_xMnO₃₋₆, где x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, проведен глицин-нитратным методом. Керамические образцы получены спеканием на воздухе при температуре 1300 °C. Согласно результатам рентгеновской дифракции все соединения являются однофазными и имеют орторомбическую структуру (пространственная группа Pnma). Повышение доли висмута приводит к линейному увеличению параметров кристаллической решетки оксидов.

Измерения содержания кислорода, электропроводности и термоЭДС выполнены при 750–950 °С в интервале парциальных давлений кислорода от 10⁻⁵ до 1 атм. Изотермы (3-δ) – lg pO₂ в экспериментальных условиях демонстрируют значительное изменение наклона, что

обусловлено наличием нескольких фазовых переходов. Изотермы электропроводности в зависимости от pO₂ образца x = 0.05 имеет сложную зависимость (Рис. 1), что обусловлено высокой чувствительностью концентрации и подвижности носителей заряда в условиях, когда номинальная степень окисления марганца близка к 4+. Увеличение содержания допанта приводит к повышению концентрации ионов Mn3+ и изменению характера изотерм. Составы с содержанием висмута x = 0.10 – 0.20 демонстрируют металлическую зависимость электропроводности от температуры, характерную для сложных оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Co), в данном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

Электропроводность и термоЭДС были измерены на воздухе в температурном интервале 50–950 °С. Экспериментальные данные использованы для расчета показателя термоэлектрической эффективности материалов PF = $\sigma \cdot S^2$. Показано, что оксид с содержанием висмута x = 0.15 обладает наивысшем значением PF $\approx 2.9 \cdot 10^{-4}$ W m⁻¹ K⁻¹ при температуре 800 °C. Рассчитанные значения PF отличаются от представленных в литературе [1], что может быть связано с использованием различных методов синтеза образцов.



Рис. 1. Изотермы электропроводности состава Ca_{0.95}Bi_{0.05}O₃₋₆ в зависимости от парциального давления кислорода

научного проекта № 17-	-08-01395.						
Исследование	выполнено	при	финансовой	поддержке	РФФИ	В	рамках

1. G. Xu, R. Funahashi, I. Matsubara, M. Shikano, Y. Zhou, J. Mater. Res., 17 (2002) 1092–1095.

ОБЪЕМНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ – МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ МАГНИТНЫХ И ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛЕЗА INCREASING MAGNETIC AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF IRON POWDER BY VOLUME NITRATION METHOD

Минкова И.О., Менушенков В.П., Железный М.В.

Minkova I.O., Menushenkov V.P., Zheleznyi M.V.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 117049 Москва, Ленинский проспект, 4, minkovaio@mail.ru

В последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования материалов для постоянных магнитов на основе нитридов интерметаллических соединений и железа, причем процесс азотирования проводится из газовой фазы. В настоящей работе предложено азотирование железа путем высокотемпературного нагрева брикетов, спрессованных из смесей порошка железа с порошком одного из нитридов: BN, AlN или Si₃N₄. Азотирование протекает при нагреве брикетов в атмосфере азота до температур выше 1550 [©]С. Процесса объемного азотирования приводит к увеличению гистерезисных характеристик и твердости синтезированных образцов.

In the last decade, intensive studies of permanent magnet materials based on nitrides of intermetallic compounds have been carried out, the nitration process being carried out from the gas phase. In the present work, it has been proposed to nitration of iron by high-temperature heating of compacts which were pressed from mixtures of iron powder with a powder of one of the nitrides: BN, AlN or Si₃N₄. Nitration takes place when press-compacts are heated in a nitrogen atmosphere to temperatures above 1550 °C. The process of volume nitration leads to an increase of the hysteresis characteristics and hardness of the synthesized samples.

В настоящее время наблюдается повышение интереса к созданию высокоэнергетических магнитотвердых материалов на основе нитридов интерметаллических соединений и сплавов, в составе которых отсутствуют редкоземельные элементы. На пленках и нанопорошках на основе нитрида железа Fe₁₆N₂ (α''-фаза) получены значения намагниченности, сопоставимые и превышающие аналогичные свойства магнитов системы Nd-Fe-B. В этой связи для получения массивных магнитов на основе нитрида железа представляется актуальным изучение возможности объемного азотирования железа и его сплавов и исследование магнитных свойств получаемых массивных материалов.

В настоящей работе показано, что, исходя из принципов термодинамики необратимых процессов, возможно протекание процесса азотирования расплава железа (в экспериментах – расплав порошка ПЖРЗ) в контакте с порошками нитридов BN, AlN или Si₃N₄. Для осуществления объемного азотирования порошки железа и одного из нитридов смешивали, прессовали в брикеты и проводили нагрев в атмосфере азота до температуры 1550 °C. В процессе выдержки расплава при этой температуре и последующего охлаждения наблюдается образование в объеме синтезированного сплава нитридов железа в сочетании с боридом Fe₂B и/или интерметаллидами в системах Fe – Al и Fe –Si. С учетом возможных потерь азота и идентичности условий была выбрана одинаковая концентрация соответствующих нитридов, равная 10 мольным процентам.

На рисунке 1а приведена фотография исходного брикета (Fe+AlN после прессования) и пресс-образца после нагрева и выдержки при 1550 [€]С в атмосфере азота (Рис. 16). В процессе высокотемпературной выдержки из брикета выделяется металлический расплав, кристаллизующийся на поверхности спеченного композита в форме шаров различного размера. Ферромагнитными свойствами обладают как выплавившейся металл (обозначенный на рисунке как "металлическая" часть), так и оставшаяся часть брикета (обозначенный на рисунке как "металлическая" часть), так и оставшаяся часть брикета (обозначенный на рисунке как "металлическая" часть), так и оставшаяся часть брикета.



Рис. 1 – Исходный брикет с нитридом алюминия (а) и тот же брикет после нагрева в атмосфере азота (б): 1 – "металлическая" часть брикета; 2 – "керамическая" часть брикета

Дифрактограммы, снятые от исходного порошка железа и "металлической" части образцов после проведения нагрева брикетов, показаны на рисунке 2. На экспериментальных спектрах отмечены линии от фаз: 1 – Fe; 2 – Fe₂B (неуказанные на рисунке 2 б максимумы могут быть идентифицированы как фаза Fe₃B); 3 – нитридные фазы Fe; 4 – AlN; 5 – интерметаллидные фазы в системе Al-Fe. Количество нитридов на основе железа составляет около 5-10 %.



Рис. 2 – Дифрактограммы порошка исходного железа и "металлических" частей брикета после прессования и нагрева в атмосфере азота при температуре 1550 °С, 3 часа:

а) – исходный порошок железа, б) – образец Fe+BN; в) – образец Fe+AlN

На рисунке 3, в качестве примера, приведена микроструктура металлической части образца Fe+NB (10 мол. %) после высокотемпературного нагрева, полученная с помощью СЭМ, а также приведен состав структурных составляющих, определенный с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Состав металлической части, снятый от большой площади образца (400х400 мк), составляет Fe - 5,8 % B. Между светлыми зернами железа располагается межзеренная фаза, имеющая эвтектическую структуру, состоящую из выделений Fe в виде дендритов и темной матричной фазы. Состав матричной фазы в эвтектике колеблется от 19 до 24 % B, что близко к стехиометрии Fe₃B.



Рис. 3 – Фотография микроструктуры металлической части образца ПЖР + BN (10 мол. %) после прессования, нагрева и выдержки в атмосфере азота при 1550 °C, 3 часа. Структурные составляющие: 1 – железо; 2 – борид железа, 3 – нитридные фазы.

Согласно диаграммы состояния Fe-B фаза Fe₃B существует в термодинамическом равновесии при высоких температурах (1150 – 1250 [#]C). Возможно, полученные нами результаты подтверждают имеющиеся в литературе сообщения о существовании также стабильной низкотемпературной модификации фазы Fe₃B. Известное повышение коэрцитивной силы и остаточной индукции при диффузионном борировании стали с толщиной покрытий до 150 мкм указывает на возможность повышения магнитных характеристик и в результате предложенного нами процесса.

Формирование при высокотемпературном нагреве боридных и нитридных фаз на основе железа (при проведении процесса со смесью Fe + NB), потенциально интересных с точки зрения повышения магнитных характеристик, изменяет существующие представления о термообработке, необходимой для получения азотистого аустенита Fe₈N: температуру нагрева под закалку, следует, по-видимому, повысить с 700 °C (температура, необходимая для образования фазы Fe₈N) до 850 – 900 °C с увеличением длительности выдержки при этих температурах для более полного образования азотистого аустенита, а низкотемпературный отпуск, приводящий к образованию метастабильной высокоанизотропной фазы Fe₁₆N₂ - при температурах 200 – 214 °C Вопросы, связанные с формированием структуры и необходимой термообработки "керамической" части синтезированных при высокотемпературном нагреве образцов, в настоящее время находятся в стадии изучения.

Следует отметить, что, как показали измерения твердости, объемное азотирование исходного магнитомягкого железа (состав порошка ПЖР3: С- 0,03%; Si-0,08%; Al – 0,20%; S- 0,02%; P-0,002%) нитридом AlN, даже для образцов без дополнительной термообработки, не только увеличивает коэрцитивную силу (до 40 кА/м), но и повышает твердость до значений HRC = 85-90 для керамической части брикета и HRC = 48-50 для металлической части синтезированного образца.

Таким образом, предложенный способ получения новых композиционных материалов при оптимальном выборе режимов термообработки может явиться эффективным методом создания магнитотвердых материалов с повышенными прочностными характеристиками.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БОРА НА КОНСОЛИДАЦИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ

INFLUENCE OF HIGH CONCENTRATION OF BORON ON CONSOLIDATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON CARBIDE

Модин С.Ю., Попова Н.А., Лемешев Д.О., Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С. Modin S.Y, Popova NA, Lemeshev D.O, Lebedeva J.E., Chaynikova A.S. *Россия ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, sergei-modin@yandex.ru*

Проведена консолидация промышленного порошка карбида кремния с использованием установки для искрового плазменного спекания. Показано, что предварительная механическая активация является перспективным методом для введения высоких концентраций бора в карбид кремния. Изучено влияние количества добавки бора на спекание и свойства материалов. Получена керамика на основе карбида кремния с 10 мас. % бора, обладающая плотностью 3,12 г/см³, твердостью 31,9 ГПа и коэффициентом трещиностойкости 5,7 МПа·м^{1/2}, перспективная для применения в качестве конструкционной в ядерных реакторах и ГТД.

Consolidation of industrial silicon carbide powder was carried out using the method of spark plasma sintering. It is shown that preliminary mechanical activation is a promising method for introducing high concentrations of boron into silicon carbide lattice. The influence of the amount of boron additive on sintering and material properties was studied. A ceramic based on silicon carbide with 10 wt. % boron having a density of 3.12 g/cm³, a hardness of 31.9 GPa and a coefficient of crack resistance 5.7 MPa·m^{1/2} was consolidated, promising for use as structural in nuclear reactors and gas turbines.

Карбид кремния в настоящее время активно используется в изготовлении керамических деталей для применения в различных отраслях промышленности: двигателестроении, машиностроении, нефтедобыче и нефтепереработке, ядерной энергетике и др. Это обусловлено совокупностью уникальных физико-механических характеристик SiC, позволяющей обеспечивать его стабильную работу в "экстремальных" условиях эксплуатации, а именно при комплексном воздействии высоких температур и механических нагрузок, химически агрессивных сред, а также при воздействии ионизирующего излучения [1, 2]. Однако, спекание карбида кремния до высокой плотности является трудной задачей из-за высокой доли ковалентности связей Si – C и высокой упругости паров при температурах выше 2000°C. Активность к спеканию может быть увеличена путем легирования его бором, углеродом или их комбинацией [3]. При введении бора в карбид кремния интенсификация уплотнения материала может происходить за счет образования твердых растворов бора в карбиде кремния и образованию дефектов кристаллической решетки в виде вакансий, которые играют основную роль в процессе диффузионного спекания материала. Исследования [4, 5] показывают, что спекание карбида кремния заметно интенсифицируется уже при введении данного активатора в количестве 0,5 – 1 мас. %, выше которого может происходить кристаллизация фаз карбида бора, однако, данный процесс фазообразования до конца не изучен. При увеличении количества бора, образующего твердый раствор, возрастет степень неравновесности системы, что создаст предпосылки для спекания карбида кремния при температурах ниже 1800°С.

Перспективным способом введения бора в карбид кремния является метод механохимической активации, представляющий большой интерес благодаря возможности «деформационного смешивания» компонентов смеси, т. е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне. Смешивание происходит, когда диффузионные процессы заторможены, и это позволяет стабилизировать различные метастабильные фазы, возникающие при механических воздействиях, которые увеличивают активность порошка к спеканию [6].

Для консолидации порошковых смесей карбида кремния и бора интерес представляет использование метода искрового плазменного спекания, представляющего собой высокоскоростной метод спекания, в котором энерговыделение идет не только по всему объему порошковой заготовки в макроскопическом масштабе, а также как метод, при котором энергия рассеивается именно в определенных участках в микроскопическом масштабе, а именно в точках контакта частиц порошка между собой [7].

Целью настоящей работы является консолидация промышленного порошка карбида кремния методом искрового плазменного спекания и изучение влияния количества вводимого бора на спекания и свойства материала.

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок α-SiC Волжского абразивного завода марки F-1000 (d_φ = 3,7 мкм), измельченный до субмикронного размера (d_φ = 0,232 мкм), и бор аморфный (MPTУ 6-02-292-64). Концентрация вводимого бора составила 3, 6, 8 и 10 мас. %. Механическую активацию проводили на планетарной мельнице PM-400 в барабанах с мелющими телами из WC в течение 120 мин, соотношение материала и мелющих тел составило 1 : 10. Затем смеси дважды просеивали через сито 002. Полученные порошки после механической активации исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр, Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Для консолидации порошковых смесей на основе карбида кремния использовали установку гибридного искрового плазменного спекания (модель H-HPD 25-SD, FAST/SPS + индукционный нагрев) компании FCT. Температура консолидации составляла 1750°С, давление прессования – 60 МПа, время выдержки при максимальной температуре – 25 мин.

Плотность консолидированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость по Виккерсу образцов измеряли на микротвердомере HV-1000 (TIME Group, Китай) при нагрузке, равной 1 кг. Коэффициент трещиностойкости определяли по методу Niihara [8].

Изучение спектрограмм порошковых смесей с различным содержанием модификатора показало, что введение бора в количестве 10 мас. % с помощью механической активации не приводит к образованию карбида бора, как это наблюдается на спектрограмме смесей без использования МА уже при увеличении концентрации бора до 2 мас. % (рис. 1). При этом происходит формирование гало в диапазоне длин волн 1200-1450 см⁻¹, не характерное для фаз карбида кремния и бора, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора бора в карбиде кремния [9].



Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии: а – смесей без предварительной МА [4]; б – МА смеси с 10 мас. % бора

Для установления влияния количества добавки бора на физико-механические свойства карбида кремния смеси с 3, 6, 8 и 10 мас. % модификатора подвергались консолидации SPS-методом при температуре 1750°С. Полученные значения плотности, твердости и трещиностойкости представлены в таблице 1.

№ п/п	Система	ρ, г/с м³	Твердость (Hv), ГПа	К ₁ с, МПа·м ^{1/2}
1	SiC + 3 мас. % В	2,67	15,5 ± 1,1	6,9 ± 0,5
2	SiC + 6 мас. % В	2,87	19,6 ± 0,6	6,4 ± 0,4
3	SiC + 8 мас. % В	3,12	30,3 ± 0,6	5,9 ± 0,4
4	SiC + 10 мас. % В	3,12	31,9 ± 0,5	5,7 ± 0,3

Таблица 1.Значения плотности, твердости и трещиностойкости консолидированных образцов с различным содержанием бора

Увеличение значений плотности при повышении содержания бора свидетельствует об интенсификации процесса спекания, что может быть связано с замещением в кристаллической решетке атомов кремния и углерода на атомы бора с образованием дефектов кристаллической решетки в виде вакансий. При этом замещение, согласно [9], происходит преимущественно на поверхности, приводя к понижению поверхностной энергии, а также энергии активации процесса атомной диффузии, что уменьшает энергию активации процесса спекания [3].

Максимальное значение плотности, равное 3,12 г/см³, достигнуто при введении 8 мас. % бора и не изменяется при повышении концентрации бора до 10 мас. %, свидетельствуя об образовании плотноспеченного каркаса. При переходе к высокоплотному состоянию материала возрастают значения твердости вследствие увеличения объемной доли перемычек между порами. Увеличение твердости материала с 30,3 до 31,9 ППа без заметного увеличения значений плотности при повышении концентрации бора с 8 до 10 мас. % бора может объясняться ростом кристаллов карбида кремния и уменьшением концентраторов напряжений на границах зерен в виде микропор. Уменьшение концентраторов напряжений на границах зерен в виде микропор. Уменьшение концентрации бора до 10 мас. %. Значения К_{1с} при повышении содержания бора уменьшаются вследствие изменения механизма разрушения материала с преимущественно интеркристаллитного, т.е. когда энергия трещины расходуется на прохождение по границам зерен, на которых концентрируются напряжения, на транскристаллитный тип, при котором трещина проходит сквозь зерен карбида кремния. При таком механизме путь распространения трещины сокращается и материал разрушается при меньших воздействиях.

Таким образом, методом SPS был получен высокоплотный материал на основе системы SiC-B со следующими свойствами: твердость Виккерсу – 31,9 ГПа, коэффициент трещиностойкости – 5,7 МПа·м^{1/2}. Увеличение количества добавки бора способствует уплотнению карбида кремния до высокоплотного состояния при температуре 1750°С по механизму диффузионного спекания, в котором основную роль играют дефекты в виде вакансий; образование твердого раствора может интенсифицировать спекание также за счет сегрегации его на поверхности зерен, что приводит к понижению поверхностной энергии, а также энергии активации процесса атомной диффузии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Каблов, Е.Н. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева и др. // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20-24.
- 2. Katoh, Y. Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications/Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager // Journal of nuclear materials. 367 370 (2007). p. 659-671.
- Malinge, A. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles/ A. Malinge, A. Coupe, Y. Le Petitcorps, R. Pailler // Journal of the European ceramic society. – 32 (2012). – p. 4393-4400.
- Elzbieta, E. Influence of sintering activators on structure of silicon carbide/ E. Elzbieta, W. Ptak, L. Stobierski // Solid state ionics. – 141 – 142 (2001). – p. 523-528.
- 5. Ray, D.A. Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide / D.A. Ray, S. Kaur, R.A. Cutler // J. Am. Ceram. Soc. 91 (4). 2008. C. 1135-1140.

- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев // – Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео». – 2009. – 155 с.
- Торресильяс Сан Миллан Р. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. Монография / Р. Торресильяс Сан Миллан, Н.В. Солис Пинарготе, А.А. Окунькова, П.Ю. Перетягин // – М.: Техносфера. – 2014. – 96 с. ISBN 978-5-94836-399-8.
- Niihara, K.A. Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics/ K.A. Niihara // J. Mater. Sci. Lett. – 1983. – v.2. – p. 221-223.
- 9. Gu, H. Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spartially resolved electron energy-loss spectroscopy / H. Gu, Y. Shinoda, F. Wakai // J. Am. Ceram. Soc. 82 (2). 1999. p. 469 472.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ТІВ2-NIAL ВИБРАЦИОННЫМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ OBTAINING OF NANOSIZED TIB2-NIAL POWDERS VIA VIBRATORY BALL MILLING

Несмелов Д.Д., Орданьян С.С.

Nesmelov D.D., Ordan'yan S.S.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), dnesmelov@yandex.ru

В работе исследовано влияние длительности совместного вибрационного измельчения порошковой композиции 80 об. % TiB₂- 20 об. % NiAl на дисперсность, морфологию и параметры тонкой структуры компонентов. При длительности измельчения 60 ч получена смесь, содержание наноразмерной фракции в которой составляет 32,7 об. %. Отмечена перспективность применения виброизмельчённых смесей TiB₂-NiAl для получения композиционных материалов методами порошковой металлургии.

This work aims at experimental studying of the effect of the ball-milling duration on particles size, morphology and fine structure parameters of 80 vol. % TiB₂ - 20 vol. % NiAl powder mixture in comparison with individual NiAl and TiB₂ powders. During 60 hours ball-milling, the mixture with 32,7 vol. %. of nanoscale fraction was obtained. The study demonstrated highly defective structure of NiAl particles, which promises good prospects for application of co-milled mixtures TiB₂-NiAl in powder metallurgy.

Измельчение интерметаллидов с добавками TiB₂, по данным [1], представляет собой циклический процесс разрушения частиц, их механического легирования (mechanical alloying), внедрения измельчённых частиц TiB₂ в механически «сваренные» агломераты более пластичных частиц интерметаллида и последующего разрушения агломератов. Накапливающиеся при этом дефекты кристаллической структуры способствуют повышению активности порошка при спекании создаваемых на его основе композиционных материалов. Материалы на основе систем «TiB₂-интерметаллид» [2] могут составить конкуренцию существующим жаропрочным суперсплавам, а также инструментальным твёрдым сплавам (при высоком содержании TiB₂). В связи с этим представляет существенный интерес установление основных закономерностей совместного измельчения порошка высокотвёрдого TiB₂ (Hv = 34 ГПа) в присутствии интерметаллида NiAl (Hv = 5,6-7,5 ГПа), определение влияния длительности помола на дисперсность частиц, содержание наноразмерной составляющей, а также на параметры тонкой структуры измельчаемых соединений.

В работе использовали порошки TiB₂ (d₅₀ = 7,5 мкм) квалификации «Ч» и NiAl марки ПВ-Н70Ю30 (d₅₀ = 51,8 мкм). Измельчение порошков осуществляли в лабораторной вибрационной мельнице, футерованной износо- и бензостойким полиуретаном с использованием мелющих тел из твёрдого сплава BK8 в среде

бензина БР-2. Массовое соотношение материала (М), среды помола (F) и мелющих тел (B) составляло М:F:B = 1:1:10.

Рентгенофазовый анализ полученных смесей осуществляли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuKα-излучение с Ni-фильтром, шаг 0.1 °). Рентгеноструктурный анализ и определение параметров тонкой структуры проводили с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser (CuKα-излучение с Ni-фильтром, шаг 0.01 °) и программного пакета для полнопрофильного анализа по методу Ритвельда Topas 4.2. Анализ морфологии частиц и микрорентгеноспектральный анализ по длине волны проводили с помощью растрового электронного микроскопа Supra 55 VP (Carl Zeiss) с детектором Inca Wave (Oxford Instruments). Определение дисперсности порошка осуществляли с помощью лазерного анализатора дисперсности Malvern Mastersizer 3000 с диспергированием образца в дистиллированной воде с добавлением 0.1 об. % изопропилового спирта в качестве ПАВ и ультразвуковым модулем для фрагментации агломератов. Обработку результатов анализа дисперсности осуществляли в приближении теории Ми.

Распределение по размерам частиц индивидуально измельчённого NiAl и совместно измельчённой смеси TiB₂- 20 об. % NiAl представлено на рисунке 1(а) и (б) соответственно. Значения среднего диаметра (d₅o), объёмной концентрации субмикронных (d ≤ 1 мкм) и наноразмерных (d ≤ 100 нм) частиц сведены в таблицу 1.



Рис. 1 – Распределение частиц по размерам: (а) NiAl; (б) TiB₂-NiAl

	Время	Содержание	Содержание	Средний	OKD D	Параметры
Состав	помола,	субмикронных	наноразмерных	диаметр	$\underline{OKI}, D,$	элементарной
	ч	частиц, <u>об</u> . %	частиц, <u>об</u> . %	частиц, мкм	HM	ячейки, Å
TiB ₂	0	2,3	-	7,5	98,8	a = 2,884
	60	5,7	1,3	4,2	57,1	a = 2,884
	120	11,9	3,2	2,2	41,3	a = 2,882
	0	0,1	_	51,8	77,4	a = 3,030; c = 3,230
NiAl	60	3,1	-	3,40	75,4	a = 3,030; c = 3,230
	120	14,6	-	1,92	65,1	a = 3,030; c = 3,230
TiB2- NiAl	30	0,8	-	3,70	46,7	a = 2,880
	60	47,9	32,7	1,05	26,5	a = 2,879
	90	45,1	24,4	1,12	23,0	a = 2,878

Таблица 1 – Характеристики измельчённых порошков

При индивидуальном помоле порошка NiAl в течение 30-90 ч наблюдали равномерное снижение d_{50} и близкое к нормальному распределение частиц по размерам (рис. 1, а). При увеличении длительности помола до 120 ч распределение характеризовалось бимодальной кривой со слабо выраженным вторым максимумом в области d = 10 - 40 мкм, наличие которого связано с формированием прочных агломератов, которые не поддавались фрагментации при помощи ультразвукового воздействия. При совместном измельчении TiB₂ и NiAl (рис. 1, б) нормальное распределение частиц сохранялось только до $\tau = 30$ ч. При увеличении длительности помола до 45 ч наблюдали появление нового максимума в области d < 100 нм. Наибольшее содержание наноразмерной фракции (32,7 об. %) было зафиксировано в смеси, измельчённой в течение 60 ч. Дальнейшее увеличение длительности помола приводило к формированию агломератов, о чём свидетельствует появление третьего максимума на кривой распределения в области d = 5 - 20 мкм.

Сравнение дифрактограмм (рис. 2) исходной (т = 0 ч) и измельчённой (т = 60 ч) смеси TiB₂-NiAl показывает заметное уширение пиков NiAl и снижение их интенсивности, вследствие уменьшения размеров OKP, наличия напряжений и частичной аморфизации NiAl. По данным полнопрофильного анализа (табл. 1), размер OKP и параметры элементарной ячейки фазы NiAl при совместном измельчении снижались более интенсивно, чем при индивидуальном помоле.

По данным микрорентгеноспектрального анализа концентрация продуктов износа твердосплавных мелющих тел (пики WC) в смеси TiB₂-NiAl ($\tau = 60$ ч) составила 6,4 мас. %, тогда как в порошке индивидуально измельчённого NiAl ($\tau = 60$ ч) содержалось 1,8 мас. % WC. Высокий «намол» WC вызван абразивным воздействием высокотвёрдых частиц TiB₂ (Hv = 34 ГПа), тогда как при индивидуальном измельчении NiAl существенная часть энергии соударений мелющих тел поглощается при неупругой деформации частиц интерметаллида. Замена материала мелющих тел на диборид титана позволит исключить внесение примесей.



Рис. 2 – Рентгеновские спектры исходной и молотой в течении 60 ч смеси TiB₂-NiAl

Ширина и интенсивность дифракционных максимумов диборида титана, как и параметры его элементарной ячейки вне зависимости от длительности помола остаются практически неизменными. Энергетическое воздействие мелющих тел на частицы TiB₂ недостаточно для реализации актов микропластической деформации. Как было показано в [3], вследствие высокого уровня барьеров Пайерлса-Набарро изменение параметров тонкой структуры TiB₂ имеет место только при приложении давления выше 6 ГПа.

Эффективное снижение среднего диаметра частиц и рост содержания наноразмерной фракции происходит вплоть до длительности измельчения т = 60 ч. Дальнейшее увеличение длительности помола приводит к формированию прочных агломератов и росту среднего диаметра частиц. Совместное измельчение смеси TiB₂-NiAl происходит более интенсивно, чем индивидуальный помол NiAl при эквивалентном уровне энергетического воздействия, что обусловлено истирающим воздействием высокотвёрдых частиц TiB₂.

При длительности измельчения 60 ч получена порошковая композиция TiB₂-NiAl, содержащая 32,7 об. % частиц в наноразмерном диапазоне (менее 100 нм) и характеризующаяся значением *d*₅₀ = 1,05 мкм. Практически четырёхкратное снижение размеров OKP фазы NiAl и заметное изменение параметров элементарной ячейки позволяют заключить, что измельчённые частицы имеют дефектную кристаллическую структуру. Эффект механоактивации, достигаемый при совместном измельчении порошков NiAl и TiB₂, может использоваться для активирования процессов массопереноса при консолидации композиций TiB₂-NiAl методами спекания, горячего прессования или прессования в камерах высокого давления.

Работа частично выполнена с использованием оборудования РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов» СПбГУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Koch C.C., Whittenberger J.D. Mechanical milling/alloying of intermetallics //Intermetallics. 1996. T. 4. №.
 5. C. 339-355.
- Umanskyi O., Poliarus O., Ukrainets M. et al. Physical-Chemical Interaction in NiAl-MeB₂ Systems Intended for Tribological Applications //Welding Journal. – 2015. – T. 94. – C. 225-230.
- Ordan'yan S. S. et al. Microplastic deformation of TiB₂ particles during vibrocrushing and pressing in high pressure chambers //Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. – 1984. – T. 20. – №. 4. – C. 590-592.

РАСШИФРОВКА ПУТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В КЕРАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ FEO-SIO₂-FE₂O₃ CRYSTALLIZATION PATHS DECODING IN THE CERAMIC SYSTEM FEO-SIO₂-FE₂O₃

Парфенова М.Д.^{1,2}, Ламуева М.В.², Луцык В.И.^{2,3}, Зеленая А.Э.²

Parfenova M.D.¹², Lamueva M.V.², Lutsyk V.I.²³, Zelenaya A.E.²

1 – Россия, Томский университет систем управления и радиоэлектроники 2 – Россия, Институт физического материаловедения CO PAH (vluts@ipms.bscnet.ru)

3 – Россия, Бурятский государственный университет

Аннотация. Выполнена сборка T-х-у диаграммы FeO-SiO₂-Fe₂O₃. При помощи матбалансов исследованы концентрационные поля, образуемые при проецировании поверхностей диаграммы на ее основание, а также их двумерное и одномерное огранение. Для каждого поля составлена схема кристаллизации (траектории фаз) и итоговый набор элементов микроструктуры. В двумерных полях с нонвариантной квазиперитектической перегруппировкой фаз выделяются три домена с различными результатами конкуренции первичных и эвтектических кристаллов (смесь разнодисперсных кристаллов и однодисперсные кристаллы). Аналогично производится дополнительное разбиение полей при смене типа трехфазной реакции. Структурирование концентрационных симплексов позволяет производить расшифровку генома гетерогенного материала.

Abstract. Assembling of the T-x-y diagram FeO-SiO₂-Fe₂O₃ is fulfilled. By means of the mass balances, the concentration fields, formed by the surfaces projecting, have been investigated, as well as their one-dimensional and zero-dimensional boundaries. For each field the crystallization path and the resulting set of the microstructure elements have been shown. In the 2D fields with invariant quasiperitectic transformation of phases, there are 3 domains with the different results of primary and eutectic crystals competition (a mixture of crystals with different dispersion and only the crystals with the same size). Similarly, an extra split has been made for the fields, where a type of three-phase reaction is changing. Structuring of the concentration simplexes allows to dechifer the genome of the heterogeneous materials.

Along with the experimental and thermodynamic investigation methods for the phase diagrams (PD) of ceramic systems, one of the most effective method to analyze them is to develop the 3D computer models, based on the description of phase regions boundaries.

The phase regions boundaries are reproduced and 3D models of PD are constructed on the base of the scheme of mono- and invariant equilibria, which is compiled from data about the structure of binary systems and the proceeding invariant reactions. The elaborated models permit to calculate the isothermal sections and isopleths and to obtain the data about the crystallization stages for any part of PD.

System FeO-SiO₂-Fe₂O₃ is used in the study of ceramics and petrological objects, as well as in the description of pyrometallurgical processes. It describes the processes of sintering of iron-containing ores and slags, which are used in the production of steels.

The complexity of its investigation lies in the fact that exists only the fragmentary description of liquidus surfaces and immiscibility regions of two melts [1-2]. In addition, only the schematic description is given for the binary system SiO_2 - Fe_2O_3 , and the system FeO- Fe_2O_3 is presented as a part of the system Fe-O, taking into account two compounds: magnetite FeO· $Fe_2O_3=R_1$ and wüstite $Fe_xO=R_2$ (congruently and incongruently melting, respectively). The accepting of wüstite composition corresponding to the formula FeO will not be correct at the considering of ternary system. The binary system FeO- SiO_2 contains a congruently melting compound fayalite 2FeO· $SiO_2=R_3$.

It is developed the assumed prototype of the system $FeO-SiO_2-Fe_2O_3$ (A-B-C) based on the available experimental data for the liquidus surfaces and binary systems, and taking into account the schematic phase diagram (PD) of V.A. Zharikov [3]. It is assumed that there are four eutectic invariant reactions in the system:

 $\mathsf{L}_{E1} \rightarrow \mathsf{A} + \mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_2, \mathsf{L}_{E2} \rightarrow \mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_2 + \mathsf{R}_3, \mathsf{L}_{E3} \rightarrow \mathsf{B} + \mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_3, \mathsf{L}_{E4} \rightarrow \mathsf{B} + \mathsf{C} + \mathsf{R}_3.$

The PD model includes 2 surfaces of immiscibility; 8 liquidus surfaces - corresponding to three initial components, two allotropies of SiO₂ (cristobalite and tridymite) and 3 compounds (R₁-R₃); 22 ruled surfaces on the boundary of phase regions with melt and 12 ones on the boundary of solid-phase regions. Space model of FeO-SiO₂-Fe₂O₃ PD helps to calculate the crystallization path with the original set of microconstituents for any concentration field [4-9].

Computer model of PD gives the possibility to analyze the crystallization stages for any composition and to find the concentration fields both with individual set of microstructure elements and the fields at which the crystallization scheme and microconstituents of phases assemblage coincide with those in the adjoining fields. It is used as an important tool to investigate multicomponent system, to correct its constitutional diagram, to design the miscrostructures of heterogeneous material, to decipher the genotype of heterogeneous material [10]. One more reason for the microstructures variety is the competition of crystals with different dispersity, when a field of invariant reaction is divided into the fragments with the tiny eutectical crystals, with more large primary crystals and with the both type of these crystals [11].

Computer models of PD can produce the information about processes taking place in the investigated ceramic systems as well as can create a theoretical basis for experimental work. A detailed analysis of the structure of PD for systems FeO-SiO₂-Fe₂O₃, CaO-FeO-SiO₂, CaO-Fe₂O₃-SiO₂ and CaO-FeO-Fe₂O₃ can be used for the prediction of geometrical structure and the development of computer model of PD for the quaternary system CaO-FeO-SiO₂-Fe₂O₃, which is applied in pyrometallurgy.

The comprehensive investigation of the PD of ceramic systems involves the analysis of crystallization processes in any part of the diagram. Forecast of microstructural constituents for the concentration fields of different dimension (obtained by the projecting of all elements of PD into the Gibbs triangle) helps to plan and to reduce the volume of experimental study

This work was been performed under the program of fundamental research SB RAS (project 0336-2016-0006) and was partially supported by the RFBR projects 15-43-04304, 16-48-030851, 17-08-00875.

BIBLIOGRAPHY

- 1. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American Ceramic Society. 1964.
- 2. Berezhnoy A.S. Multicomponent systems of oxides. Kiev: Naukova Dumka, 1970 (In Russian).
- 3. Zharikov V.A. Basis of physical geochemistry. Moscow: Nauka. 2005 (In Russian).
- A. Zelenaya, Lutsyk V., Nasrulin E., Parfenova M., Proceed. 46th Intl. October Conference on Mining and Metallurgy. Bor (Serbia), 2014. P. 152.
- 5. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Lutsyk A.V., Parfenova M.D. Abs. Intl. Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials (AMAM 2015). Castellaneta Marina (Italy), 2015. P. 125.
- Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Parfenova M.D. Proc. Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition. 2nd Intl. Symp. on Sustainable Mineral Processing: Principles, Technologies and Industrial Practice. Antalya (Turkey), 2015. Vol. 10, sips15_5_124FS, P. 1-10.
- Lutsyk V., Vorob'eva V., Parfenova M. Abs. Sustainable Industrial Processing Summit. Starkey 3rd Intl. Symp. on Sustainable Mineral Processing. Hainan (China), 2016. http://www. flogen.org/sips2015/technical program.php?a=e4da3b7fbbce2345d7772b0674a318d5#leTitre
- 8. Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M. Abs. 2nd Intl. Meeting on Materials Science for Energy Related Applications. Belgrade (Serbia), 2016. P. 5.
- 9. Parfenova M. Abs. 3^d Intl. Student Conf. on Technical Sciences. Bor (Serbia), 2016. P. 13.
- 10. Lutsyk V.I. Bulletin of Buryat Scientific Centre (SB RAS). 2012. No 1(5), P. 78 (In Russian).
- 11. Lutsyk V.I., Nasrulin E.R. Crystallography Reports. 2012. Vol. 57. P. 106.

АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК REINFORCED CERAMIC MATERIALS WITH HIGHER MECHANICAL PROPERTIES

Перевислов С.Н.¹, Лысенков А.С.², Фролова М.Г.²

Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Frolova M.G.

1 - Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет)

2 - Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук

perevislov@mail.ru

Аннотация: В работе рассмотрены виды плотных материалы на основе SiC и Si₃N₄, полученных методами реакционного, жидкофазного спекания и горячего прессования. Показано влияние армирования структуры реакционно-спеченных материалов волокнами SiC_f и нитевидными кристаллами SiC_w и Si₃N_{4w} структуры жидкофазно-спеченных и горячепрессованных карбидо- и нитридокремниевых материалов на механические свойства керамики.

Ключевые слова: Армирование, волокна, нитевидные кристаллы, карбид кремния, нитрид кремния.

Abstract: Dense materials based on SiC and Si₃N₄ are received by the methods of reaction sintering, liquidphase sintering and hot pressing. Influence of structure reinforcing of reaction sintered materials by SiC_f fibers and structure reinforcing of liquid-phase sintered and hot-pressed silicon carbide and nitride based materials by whiskers of SiC_w and Si₃N_{4w} on mechanical properties of ceramics is shown.

Keywords: Reinforcement, fiber, whiskers, silicon carbide, silicon nitride.

Развитие промышленности и техники требует замены многих металлических изделий на керамические. Керамические материалы обладают рядом ценных свойств: высокой твердостью и прочностью, высокотемпературной и коррозионной стойкостью, низкой плотностью и высокой трещиностойкостью. Армирование материалов позволит повысить их механические и эксплуатационные характеристики. На данный момент получают следующие армированные керамические изделия: узлы трения, лопатки и др. детали ПД, броневые материалы, лейнера артиллерийских орудий, детали корпуса автомобиля, тормозные колодки, режущие пластины и др.

Существует несколько основных способов армирования материала: введение непрерывных волокон, дискретных волокон (хаотично распределенных в структуре материала), введение армированных тканей, создание жестких армированных каркасов (2-х и 3-х мерное плетение волокон).

Основные, применяемые в керамике, волокна: бескерновые C_f и SiC_f, полученные из поликарбосилана с последующей термообработкой, размером d = 20–30 мкм и керновые SiC_f и B_f, полученные газофазным покрытием вольфрамовой или углеродной подложки, размером d = 130–140 мкм. Также для армирования используют нитевидные кристаллы SiC_w и Si₃N_{4w}.

В работе рассмотрены керамические материалы на основе SiC и Si₃N₄, полученные методами реакционного, жидкофазного спекания и горячего прессования, проведена корреляционная оценка механических свойств от степени армирования структуры.

Реакционно-спеченный карбид кремния (SiSiC) получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок состава «SiC-C». Для SiSiC-керамики характерна структура практически беспористого (П ≤ 0,5 %) материала, однако в составе присутствует 5–15 об. % свободного кремния, что повышает его хрупкость. Положительной особенностью SiSiC является безусадочное спекание и использование крупных исходных порошков SiC (таблица 1).

Жидкофазно-спеченные материалы (LPSSiC) получают спеканием карбида кремния (d_{0,5} ≤ 1 мкм) с оксидными добавками (10–20 мас. %) при температурах 1850-1950°С. Получаемые материалы обладают повышенным уровнем механических свойств (таблица 1).

Горячепрессованные карбид кремния (HPSiC) и нитрид кремния (HPSN) (таблица 1) получают спеканием под давлением тонких порошков α-SiC или β-Si₃N₄ в присутствие небольшого количества (до 5 мас. %) оксидных спекающих добавок. К недостаткам метода относится его высокая энергоемкость и невозможность получения изделий сложной геометрической формы.

Условно армированные конструкционные материалы можно разделить на 3 вида: 1) армированные волокнами (SiC_f и C_f) SiSiC-материалы; 2) горячепрессованные материалы на основе SiC и Si₃N₄ армированные нитевидными кристаллами (HK) SiC_w и Si₃N_{4w}; 3) материалы на основе SiC и Si₃N₄ с развитой самоармированной в процессе спекания структурой.

Материал	a+0.02	σ _{изг} ²⁰ ±10, МПа	σ _{изг} ¹²⁰⁰ ±10, МПа	σ _{сж} ²⁰±20, МПа	К _{1C} ±0,2, МПа∙м ^{1/2}	HV±0,2, ГПа	Рабоч. темп-ра, °С	
	р∸0,02, г/см³						Защитн.	Воздушн.
							атмосф.	атмосф.
SiSiC	3,05	400	150	1200	3,5	22	1300	1200
LPSSiC	3,20	500	400	2000	5,5	21	1600	1450
HPSiC	3,15	750	500	2200	6,5	26	1700	1500
HPSN	3,20	900	500	2800	7,5	20	1600	1400

Таблица 1 – Физико-механические и высокотемпературные свойства керамики

1) Хаотично распределенные волокна SiC_f вводят в составе «SiC-C» заготовки, которая пропитываются расплавом кремния. Максимально плотно пропитать пористую заготовку невозможно и в местах контакта SiC_f остается поверхностная пористость (Рис. 1,а). При возрастании SiC_f в составе материала повышается его пористость и снижаются прочностные свойства, однако K_{1C} растет (до 12 % об. SiC_f). При дальнейшем возрастании SiC_f значение K_{1C} снижаются (таблица 2).

2) В материалы на основе карбида и нитрида кремния, полученные горячим прессованием, вводят до 25 % об. SiC_w и Si₃N_{4w}. С повышением количества НК возрастают механические свойства материалов, несмотря на небольшое снижение плотности. При введении волокон >8 об.% повышается пористость материалов и механические свойства снижаются (таблица 2). Микроструктуры горячепрессованных материалов с добавлением НК представлены на рисунках 1, б,в.

 К материалам с самоармированной структурой относятся: спеченный нитрид кремния (SSN); реакционно-спеченный нитрид кремния (RSSN); спеченный карбид кремния с разномодифицированными порошками α-SiC + β-SiC (SiC/SiC).

В процессе спекания SSN происходит самоармирование структуры (Рис. 2,а), что придает повышенные прочностные свойства спеченному материалу. Недостатком SSN можно считать снижение твердости по сравнению с LPSSiC-материалами (таблица 3).



Рис. 1 – Микростр-ра SiSiC+12%об. SiC_f (a); HPSiC+12% об. SiC_w (б); HPSN+16% об. Si₃N_{4w} (в)

Матариал	Волокна	Нитевидные	ρ ±0,02 ,	σ _{изг} ²⁰ ±10,	$\sigma_{cw}^{20\pm 20}$,	K _{1C} ±0,2,	HV±0,2,
материал	SiC _f	кристаллы	г/см ³	МПа	МПа	МПа∙м ^{1/2}	ГПа
	4 %	-	3,00	400	1200	4,0	20,0
SiSiC	8%	-	2,92	320	900	5,0	-
	12 %	-	2,85	280	750	5,5	-
	-	4 % SiC _w	3,12	850	2200	7,0	24,0
HPSiC	-	8 % SiC _w	3,10	950	2300	8,0	22,0
	-	12 % SiC _w	3,07	900	2200	7,5	20,5
HPSN	-	4 % Si ₃ N _{4w}	3,20	1000	2800	8,5	19,0
	-	8 % Si ₃ N _{4w}	3,15	1100	2800	9,0	18,0
	-	16 % Si ₃ N _{4w}	3,05	970	2550	8,2	-

Таблица 2 – Физико-механические свойства армированной керамики

Таблица 3 – Физико-механические и высокотемпературные свойства керамических материалов

	a+0.02	- 20+10	- 1200 ±10	- 20 +20	V +0.2		Рабоч. темп-ра, °С	
Материал	ρ∸0,02,	О _{ИЗГ} -°∸10, МПр	О _{изг} 10, МП⊃	О _{сж} 20, МПо	$N_{10} - U, Z,$	ΠV∸U,2, ΓΠο	Защитн.	Воздушн.
	I/CM ²	I*II Id	I'll Id	I*II Id	™II Ia•M ′	IIId	атмосф.	атмосф.
SSN	3,18	650	400	1700	6,0	18	1450	1350
RSSN	2,85	300	250	1300	4,5	16	1600	1500
SiC/SiC	3,05	650	400	1800	6,5	19	1500	1400

Реакционно-спеченный (азатированный) нитрид кремния (RSSN) (таблица 3) получают спеканием материала, состоящего из композиции «Si₃N₄-Si», в атмосфере N₂. В процессе спекания создается структура, состоящая из зерен нитрида кремния скрепленных тонкими вытянутыми зернами вторичного Si₃N₄ (аналогами нитевидных кристаллов) (Рис. 2,6). К достоинствам RBSN можно отнести небольшую усадку, использование крупных исходных порошков и возможность формования крупных изделий сложной геометрической формы.



Рис. 2 – Фрактограммы материалов: a) SSN; б) RSSN

исходной шихте увеличивает скорость β→α перехода.

Добавление В исходную шихту из α-SiC β-SiC частиц порошка приводит при спекании и длительной выдержке (>4 часов) (таблица 4) К активизации роста вытянутых зерен за счет $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода карбида кремния (Рис. 3). Наличие α-SiC в

Таблица 4 – Физико-механические свойства самоарированной керамики на основе SiC

Материал	Выдержка при спекании	ρ±0,02, г/см ³	σ _{изг} ²⁰ ±20, МПа	К ₁ с±0,2, МПа∙м ^{1/2}
5 мас.% α-SiC + 85	1 час	3,23	505	4,5
мас.% <i>β-SiC</i> + 10	4 часа	3,15	420	5,4
мас.% YAG	8 часов	3,10	380	6,0



Рис. 3 – Микроструктуры материала 5 мас.% α-SiC + 85 мас.% в-SiC + 10 мас.% YAG, при разных высокотемпературных выдержках – а) 1 час; б) 4 часа; в) 8 часов

Выводы

Применяя методы армирования волокнами углерода и карбида кремния, самоармирования в процессе спекания игольчатыми зернами, используя разные технологии получения плотных керамических материалов, либо регулируя гранулометрический состав или структуру материала можно получать изделия с новым комплексом механических и эксплуатационных свойств.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ СМЕШАННОЙ КЕРАМИКИ С ГРАФЕНОМ: МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

AL₂O₃-SICW-GRAPHENE COMPOSITE OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING: MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES

Перетягин П.Ю., Перетягин Н.Ю., Смирнов А. Peretyagin P.Yu., Peretyagin N.Yu., Smirnov A. *Россия, ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН», p.peretyagin@stankin.ru*

Рассмотрена возможность получения электропроводной керамики с повышенным комплексом свойств путем добавления графена и использования технологии искрового плазменного спекания. Исследованы микроструктура, механические и электрические свойства. Добавление лишь небольшого количества графена (0,5 об.%) позволило получить электропроводный композит и повысить механические свойства, достигая максимальной прочности 904 ± 56 МПа, максимальной трещиностойкости 10,6 ± 0,3 МПа·м^{1/2} и твердости (22 ± 0,8 ГПа).

This work is described the production process of electroconductive Al2O3-SiCw-Graphene ceramics by SPS. Microstructure, mechanical and electrical properties were investigated. The composite with only a small amount of graphene (0.5 vol.%) showed the highest flexural strength (904 \pm 56 MPa), fracture toughness (10.6 \pm 0.3 MPa·m^{1/2}) and hardness (22 \pm 0.8 GPa).

1. Введение

Смешанная Al₂O₃-SiCw керамика применяется в изделиях, работающих в условиях трения при интенсивных механических и тепловых нагрузках. Например, в режущем инструменте для механической обработки жаропрочных сплавов. Это обусловлено высокими механическими свойствами смешанной керамики, её химической инертностью и способностью работать при повышенных температурах.

Al₂O₃-SiCw получают спеканием при относительно высоких температурах, приводящих к интенсивному росту размеров зерна оксидной матрицы. Это в значительной степени снижает свойства материала. В последнее время для консолидации Al₂O₃-SiCw все чаще применяется технология искрового плазменного спекания, которая позволяет значительно снизить максимальные температуры спекания и получать материал с повышенным комплексом свойств [1].

Смешанную керамику чрезвычайно трудоемко обрабатывать традиционными методами. Для этого применяют трудоемкое и дорогостоящее алмазное шлифование. С целью получения изделий сложной формы из смешанной керамики необходимо использовать современные высокоэффективные методы обработки. Это позволит снизить себестоимость обработки, повысить точность изготовления, производительность и уровень автоматизации процесса. Например, актуальной является задача применения технологий электроэрозионной обработки для получению изделий из смешанной керамики [2].

Электроэрозионная обработка может быть применена только к материалам, обладающих достаточной электропроводностью. Для придания Al₂O₃-SiCw керамике необходимых свойств электропроводности в материал дополнительно вводятся различные электропроводные фазы, например такие как TiC [3], углеродные нанотрубки и нановолокна. В данных случаях композит становится электропроводным только тогда, когда электропроводные фазы в нем достигают определенного значения. Это значение зависит от формы и размеров частиц. В настоящее время одним из самых перспективных материалов, применяемых в качестве дополнительной упрочняющей фазы в керамических композита, является графен. Благодаря двумерной природе графена повышается вероятность создания контактов между его частицами в керамической матрице – изоляторе. Это создает возможность протекания электрического тока по всему объему керамики с графеном.

Целью данной работы является получения нового класса графенсодержащей электропроводной керамики с повышенным комплексом физико-механических свойств.

2. Материалы и методика экспериментальных работ

В экспериментах использовался коммерчески доступный Al₂O₃-SiCw Ceramtuff (HA9S) производства Advanced Composite Materials (США). Оксид графена (GO) получен модифицированным методом Хаммерса. Методом коллоидного смешивания, в присутствии керамических мелящих тел из Al₂O₃ получена суспензия Al₂O₃-SiCw-GO с различным содержанием GO: 0,2, 0,5, 1,0 и 5,0 об.% соответственно. После гомогенизации суспензия была заморожена в жидком азоте и просушена при помощи метода сублимации.

Полученные композиции были спечены искровым плазменным спеканием на установке КСЕ FCT-H HP D-25 SD (FCT, Германия). Максимальная температура спекания 1780 °C, скорость нагрева 100 °C/мин, прикладываемое давление 80 МПа, время спекания при максимальной температуре 3 минуты.

Проведены исследования при помощи методов Рамановской спектроскопии. Исследована микроструктура на СЭМ MIRA3 (TESCAN, Чешская Республика). Исследованы прочность σ_f (МПа), твердость Hv (ГПа), трещиностойкость, K_{IC} (МПа·м^{1/2}), удельное электрическое сопротивление, ρ (Ом·м).

3. Результаты и обсуждение

Исследования при помощи методов Рамановской спектроскопии показали, что в процессе ИПС спекания керамики с оксидом графена происходит термическое восстановление графена.

На рисунках 1 и 2 изображена микроструктура спеченных материалов. Как можно увидеть на микроструктуре, нановолокна карбида кремния равномерно распределены по всему объему матрицы из оксида алюминия. Добавление оксида графена в качестве дополнительной упрочняющей фазы влияет на скорость роста размеров зерна. В соответствии с чистым Al_2O_3 -SiCw композитом, в котором наблюдаются относительно большие и неоднородные зерна оксида алюминия, композиты с графеном имеют более однородную микроструктуру и меньший средний размер зерна. Средний размер зерна оксида алюминия был определен используя линейный метод и составил следующие значения: 2,4 ± 0,38 мкм; 1,6 ± 0,33 мкм; 1,4 ± 0,28 мкм; 1,2 ± 0,24 мкм; и 0,7 ± 0,05 мкм для композитов с исходным содержанием 0; 0,2; 0,5; 1,0 и 5,0 об.% оксида графена соответственно. Таким образом, средний размер зерна керамической матрицы снижается с повышением содержания оксида графена. Данное снижение среднего размера зерна можно объяснить наличием на его границах оксида графена, который предотвращает миграцию границ зерна, и, в конечном итоге, уменьшает средние размеры зерна.



Рис. 1 - Поверхность полированной и термически травленной керамики: (a) - Al₂O₃-SiCw; (б) - Al₂O₃-SiCw-0.2 об.% G; (в) - Al₂O₃-SiCw-0.5 об.% G; (г) - Al₂O₃-SiCw-1.0 об.% G и (д) - Al₂O₃-SiCw-5.0 об.% G



Рис. 2 - Поверхность излома Al₂O₃-SiCw - 0,5 об.% графена при низком (слева) и высоком (справа) увеличении. Белые стрелки иллюстрируют расположение графена

В таблице 1 приведены свойства материалов с различных содержанием оксида графена. Данные измерения свойств композитов показывают, что механические свойства повышаются с повышением содержания оксида графена, достигая максимальной прочности 904 ± 56 МПа и максимальной трещиностойкости 10,6 ± 0,3 МПа·м^{1/2} при 0,5 об.% оксида графена. При дальнейшем повышении содержания оксида графена в исходном порошке механические свойства падают, и это можно объяснить склонностью графена образовывать агломераты в керамической матрице. Электрическое сопротивление композита снижается с ростом содержания графена. Как можно определить, электрическое сопротивление композита достигло 2,2 Ом·см при содержании графена около 5 об.%. Предел перколяции композита достигается уже при содержании всего лишь 0,5 об.% графена.

№ п/п	Материал	Прочность о _г (МПа)	Твердость <i>Н</i> и (ГПа)	Трещиностойкость, <i>K_{IC} (</i> Ша·м ^{1/2})	Удельное электрическое сопротивление, р (Ом·м)
1	Al ₂ O ₃ -SiCw	752 ± 43	$21,13 \pm 0,91$	$9,63 \pm 0,38$	1631,2
2	Al ₂ O ₃ -SiCw-0.2 oõ.% G	849 ± 49	$21,62 \pm 0,78$	$10,31 \pm 0,43$	457,6
3	Al2O3-SiCw-0.5 oб.% G	903 ± 56	$21,98 \pm 1,02$	$10,54 \pm 0,57$	234,8
4	Al2O3-SiCw-1.0 oб.% G	812 ± 51	$20,55 \pm 0,89$	$9,72 \pm 0,52$	47,5
5	Al2O3-SiCw-5.0 oб.% G	724 ± 52	$18,48 \pm 1,23$	$7,36 \pm 0,61$	2,2

Таблица 1. Свойства смешанной керамики при различных содержаниях графена

4. Выводы

Al₂O₃-SiCw с графеном успешно получен методом искрового плазменного спекания. При небольшом содержании оксида графена в Al₂O₃-SiCw одновременно повышается прочность, трещиностойкость материала и его электропроводность. Композит, содержащий 0,5 об.% графена, имеет самую высокую прочность на изгиб (904 ± 56 МПа), трещиностойкость (10,6 ± 0,3 МПа·м^{1/2}) и твердость (22 ± 0,8 ГПа). В дополнение к этим исключительным механическим свойствам, ИПС-спеченные композиты Al₂O₃-SiCw-0,5 об.% G также показали электросопротивление менее 100 Ом·см.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. I. Alvarez et al. Microstructural design of Al2O3-SiC nanocomposites by Spark Plasma Sintering. Ceramics International, 2016, Volume 42, Issue 15, Pages 17248 17253.
- 2. L.A. Diaz et al. Electro Conductive Alumina Nanocomposites From Different Alumina-Carbides Mixture. MATEC Web of Conferences 65, 02003 (2016).
- 3. C.F. Gutierrez-Gonzalez et al. Effect of TiC addition on the mechanical behavior of Al2O3-SiC whiskers composites obtained by SPS. Journal of the European Ceramic Society. Volume 36, Issue 8, Pages 2149 2152.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, SC, LU) С ДОБАВКОЙ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF POWDERS OF MIXED RARE EARTH (Y, SC, LU) OXIDES DOPED WITH YTTERBIUM IONS

Д.А. Пермин¹, А.В. Новикова¹, Е.М. Гаврищук¹, С.В. Курашкин¹, А.П. Савикин² D.A. Permin¹, A.V. Novikova¹, Е.М. Gavrishchuk¹, S.V. Kurashkin¹, A.P.Savikin² *1 - Россия, Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород 2 - Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород регтin@ihps.nnov.ru*

Разработана методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков смешанных оксидов иттрия, скандия и лютеция легированных иттербием Yb_{0.1}(RE1_xRE2_{1-x})_{1.9}O₃, где RE1 и RE2 = Sc, Y, Lu, x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1. Методом рентгенофазового анализа подтверждено образование твёрдых растворов оксидов редкоземельных элементов во всём исследованном интервале составов. Показано уширение линий люминесценции ионов Yb³⁺ в матрицах разупорядоченных смешанных оксидов по сравнению с индивидуальными оксидами редкоземельных элементов.

An approach of self-propagating high-temperature synthesis of ytterbium-doped mixed yttrium, scandium, and lutetium oxides $Yb_{0.1}(RE1_xRE2_{1-x})_{1.9}O_3$ (RE1 and RE2 = Sc, Y, Lu, x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) powders was developed. The formation of rare earth oxides solid solutions in the whole range of compositions was confirmed by X-ray diffractometry. The broadening of the Yb³⁺ ions emission bandwidth was observed for the disordered mixed oxide media in comparison with the individual rare earth oxides.

Актуальной проблемой современного материаловедения является разработка методик получения новых активных материалов фемтосекундных лазеров (лазеров ультракоротких импульсов) [1]. Для получения коротких импульсов необходимым условием является использование активных сред с достаточно широкой полосой усиления. Известно, что смеси Sc₂O₃-Y₂O₃-Lu₂O₃ формируют твёрдые растворы с кубической решёткой, а нарушение кристаллического поля вокруг активных ионов (в качестве которых могут выступать ионы иттербия, неодима, туллия) должно приводить к уширению спектральных линий люминесценции по сравнению с индивидуальными соединениями.

По данным [2] использование монокристаллов Yb:YScO₃ и Yb:LuScO₃ позволяет в полтора раза уменьшить длительность импульсов относительно индивидуальных оксидов иттрия, скандия и лютеция легированными ионами иттербия. По сравнению с технологией монокристаллов керамический подход даёт гораздо больше возможностей управления составом матрицы, позволяет увеличить размеры и улучшить механические свойства получаемых оптических элементов. При этом свойства керамики главным образом определяются характеристиками исходных порошков для спекания.

В связи с этим целью настоящего исследования была разработка методики получения порошков смешанных оксидов иттрия, лютеция и скандия с добавкой оксида иттербия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, апробированном ранее для индивидуальных оксидов, и исследование их структурных и люминесцентных свойств

Порошки получали из смеси нитратов соответствующих металлов и глицина (NH₂CH₂COOH). В основе данного метода лежит взаимодействие окислителя (нитрат-ионы) и горючего (глицин или другие органические вещества – лимонная кислота, аланин и др.) при нагревании. Для приготовления растворов нитратов навеску оксидов соответствующих металлов растворяли в стехиометрическом количестве разбавленной азотной кислоты при нагревании. Растворы нитратов металлов и глицин смешивали в мольном соотношении 1:1 в

429

кварцевой колбе, которую помещали в печь, предварительно нагретую до температуры 500°С для инициирования реакции CBC. По окончании реакции в колбе образовывался белый объемный продукт, представляющий собой слабые агломераты частиц оксида лютеция. Таким образом были получены порошки Yb_{0.1}(RE1_xRE2_{1-x})_{1.9}O₃, где RE1 и RE2 = Sc, Y, Lu, x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1. Соответственно доля оксида иттербия составляла 5%, состав матрицы варьировался с шагом 25%

Морфология порошков характеризуется наличием рыхлых агломератов с пористой структурой и не зависит состава продукта. Это обусловлено схожим механизмом протекания синтеза в исследуемых системах. При прохождении фронта реакции сначала происходит вспенивание прекурсора и только потом начинается реакция горения, протекающая с выделением большого количества газообразных продуктов.

По результатам рентгенофазового анализа синтезированные порошки кристаллизуются в кубическую структуру биксбиита, так же как и чистые оксиды скандия, иттрия и лютеция. Положение рефлексов на рентгенограммах и параметр элементарной ячейки кристаллической решётки полученных смешанных оксидов линейно зависит от состава матрицы и соответствует правилу Вегарда. Это подтверждает полное растворение оксидов в конечном продукте и образование твердого раствора кубической структуры.

Исследование люминесцентных свойств синтезированных порошков проводили при накачке диодным лазером на длине волны 975 нм. Положение максимума основной полосы люминесценции Yb³⁺ в индивидуальных оксидах лютеция, иттрия и скандия соответствует литературным значениям 1031, 1033 и 1041 нм. Положение максимумов полос люминесценции в смешанных оксидах находится в линейной зависимости от состава. Кроме этого наблюдается увеличение ширины на полувысоте полос люминесценции в твёрдых растворах по сравнению с индивидуальными оксидами с 16 нм для Yb:Sc₂O₃ до 25 нм для Yb:(Y_{0.75}Sc_{0.25})₂O₃.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60153 мол_а_дк

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. П.Г. Крюков. Лазеры ультракоротких импульсов // Квантовая электроника, Т. 31 № 2. 2001. С. 95 119.
- K. Beil et al. Yb-doped mixed sesquioxides for ultrashort pulse generation in the thin disk laser setup// Appl. Phys. B, 2013, Vol. 113, Iss. 1, P. 13–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ РАСПЛАВА

PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF HIGH TEMPERATURE CERAMICS FABRICATED BY REACTIVE MELT INFILTRATION

Прокофьев В.А., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Лебедева Ю.А. Prokofiev V.A., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Lebedeva Yu. A. *Москва, ФГУП ВИАМ, os1981@list.ru*

В работе проведено исследование структуры и свойств высокотемпературной керамики состава HfB₂-SiC-B₄C, полученной методом жидкофазной инфильтрации эвтектического расплава Si-Hf(8,5ат.%) пористого полуфабриката состава SiC-B₄C-C. Установлено, что высокотемпературный керамический материал можно отнести к классу градиентных материалов, в котором содержание SiC плавно увеличивается, а содержание HfB₂ постепенно уменьшается от поверхности к центру образцов, тем самым обеспечивая его высокую окислительную стойкость и относительно низкую плотность.

Microstructure and properties of HfB₂- SiC-B₄C ceramics obtained via reactive melt infiltration of SiC-B₄C-C

porous preform using Si-Hf(8,5aT.%) alloy were studied. It was shown that the ceramics can be defined as a functionally graded material (FGM) in which SiC content increases, whereas HfB₂ content decreases from the outer surface to the center. Therefore, HfB₂-SiC-B₄C ceramics has a rather low density and exhibits high oxidation resistance.

В настоящее время высокотемпературные материалы находят все более широкое применение в условиях, при которых изделия на их основе подвержены термической усталости, вибрации, газовой коррозии и эрозии, действию газовых нагрузок и др.

Из литературных данных известно, что в наилучшей степени данным условиям эксплуатации удовлетворяют керамические композиционные материалы на основе SiC и HfB2. Керамические материалы данного класса обладают высокой теплопроводностью, прочностными характеристиками, стойкостью к термическому удару, удовлетворительной окислительной стойкостью.

Большое число работ посвящено изучению процессов спекания и изучению свойств материалов на основе HfB₂-SiC, полученных методами горячего прессования, искрового плазменного спекания. Однако данные методы получения высокотемпературных керамических материалов предполагают проведение процесса спекания при температуре выше 1800°С и, как правило, не позволяют получать сложнопрофильные изделия.

Метод жидкофазной инфильтрации расплава пористых полуфабрикатов (или его частный случай – жидкофазное силицирование) позволяет получать сложнопрофильные изделия крупных габаритов при более низкой температуре. В случае пропитки пористых изделий расплавом кремния температура проведения процесса жидкофазного силицирования, например, составляет T>1414°C. Однако основным недостатком данного метода получения композиционных керамических материалов является значительное содержание свободного кремния в составе материала, являющегося легкоплавкой фазой и заметно снижающей жаропрочность материала при температурах порядка (1300-1400)°C вследствие проявления эффекта Ребиндера.

Минимизировать содержание Si в составе керамических композиционных материалов возможно за счет тонкой регулировки пористой структуры (общий объема пор, распределение пор по эквивалентным радиусам), реакционной способности пористого образца по отношению к кремнию, применения расплавов на основе кремния (или полностью не содержащие Si).

Применение эвтектических расплавов на основе Si позволяет проводить пропитку пористых полуфабрикатов при температуре заметно ниже температуры плавления кремния и максимально уменьшить содержание свободного кремния в материале вследствие его замены более высокотемпературными силицидами соответствующих элементов - Y, Hf, Ti, Zr, Cr и др.

В качестве исходных материалов для изготовления пористых образцов для пропитки использовались порошки SiC, B₄C и фенолформальдегидная смола.

Технологическая схема получения высокотемпературной керамики переменного состава HfB₂-SiC-B₄C включала следующие технологические операции: входной контроль порошков, измельчение порошков, прессование (полимеризация связующего), термическая обработка (пиролиз), механическая обработка, жидкофазная инфильтрация расплава, финишная механическая обработка.

Для гомогенизации исходных порошков и получения шихт с близкими значениями средних размеров частиц проводили совместное их измельчение на планетарной мельнице PM-400 (Retsch). Для получения 5 серий образцов состава SiC-B₄C-C со значением открытой пористости не менее 20% процесс прессования проводили с усилием от 5 до 15 МПа, а процессы полимеризации и пиролиза проводили по специальному графику нагрева, позволяющему исключить их растрескивание.

Процесс инфильтрации пористых образцов расплавом Si-Hf(8,5ar.%) эвтектического состава проводили

при температуре T>1400°C.

Для прогнозирования образования новых фаз, формируемых при жидкофазной инфильтрации расплава были проведены расчеты изменения энергии Гиббса ΔG возможных химических реакций в диапазоне температур (20-2000)°C с помощью программы «HSC Chemistry 5.0». Установлено, что наиболее вероятно протекание реакции образования HfB₂ и SiC в результате взаимодействия HfSi₂ с B₄C и C, т.к. во всем интервале температур значение ΔG реакции имеет наиболее отрицательное значение. Реакции карбидообразования (SiC и HfC) в результате взаимодействия Si и HfSi₂ с C также возможны, однако, значения ΔG реакций имеют менее отрицательные значения.

Проведенные процессы инфильтрации пористых образцов состава SiC-B₄C-C расплавом Si-Hf(8,5ат.%) показали, что полнота пропитки образцов, выраженная отношением площади пропитанной области к поперечному сечению образца в большей степени зависит от реакционной способности шихты к расплаву, а также среднего размера частиц при его значении менее 100 мкм, который в свою очередь определяет распределение объема пор по эквивалентным радиусам. Установлено, что в меньшей степени полнота пропитки зависит от значения открытой пористости образцов. Также было показано, что по всей видимости, изменение значения открытой пористости образцов за счет изменения давления прессования позволяет скомпенсировать увеличение объема образовавшихся соединений HfB₂, SiC, HfC и, следовательно, снизить уровень внутренних напряжений в материале.

Проведенный анализ структуры полученных образцов показал, что основными фазами в поверхностном слое материала толщиной до 1 мм являются HfB₂ и SiC, в то время как в объеме материала – SiC и B₄C (рис. 1).



Рис. 1 – Микроструктура высокотемпературного керамического материала состава HfB₂- SiC-B₄C

Таким образом, на основании данных электронной микроскопии было показано, что полученный керамический материал состава HfB₂- SiC-B₄C можно отнести к классу градиентных материалов, в котором содержание SiC плавно увеличивается, а содержание HfB₂ постепенно уменьшается от поверхности к центру образцов. Данное обстоятельство позволило в значительной степени увеличить окислительную стойкость материала при его относительно невысокой плотности по сравнению с горячепрессованной керамикой состава HfB₂- SiC.
РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ГОТОВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL AND SOFTWARE FOR THE ESTIMATION OF TECHNOLOGY READINESS LEVEL FOR PROCESSING OF CERAMIC MATERIALS

Проничкин С.В.

Pronichkin S.V.

Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, pronichkin@mail.ru

В статье исследованы существующие подходы к обработке керамических материалов. Описано разработанное математическое и программное обеспечение для решения задачи выбора наилучшей технологии для обработки керамических материалов. Применение предлагаемого математического и программного обеспечения на основе метрических пространств мультимножеств позволяет более адекватно, чем в случае применения существующих подходов, структурировать и провести анализ совокупности технологий, которые описываются многими вербальными признаками и присутствуют в нескольких версиях.

The paper explores the existing approaches to the processing of ceramic materials. Describes the developed mathematical and software for solving the problem of choosing the best technology for the processing of ceramic materials. The application of the proposed mathematical and software based on the metric spaces of multisets allows more structured and analysis of a set of technologies that are described by many verbal signs and present in several versions more adequately than in the case of applying existing approaches.

Эффективность работы предприятия по обработке керамических материалов обусловлена сложным взаимодействием многочисленных факторов, таких как: ритм выпуска; энергозатраты; рабочая сила; оборудование; используемое сырье и т.д. Совокупность факторов, охватываемых методом обработки, используемого сырья и материалов, осуществляемых в процессе производства составляют понятие технологии.

Современная промышленность применяет для обработки керамических материалов различные технологии, которые можно разделить на два больших класса [1, 2, 3]: механические и физико-механические.

В настоящее время наибольшее распространение получили технологии на основе механического способа обработки, такие как скалывание, резание и ударное разрушение, которые до настоящего времени являются наиболее распространенными.

Среди физико-технических способов обработки керамических материалов нашли широкое применение технологии обработки термореактивными газовыми горелками, токами высокой частоты, высокоскоростной водяной струей и плазменного разрушения.

В настоящее время активно разрабатываются новые технологии [4, 5, 6] обработки керамических материалов. Задача выбора технологии является многокритериальной и означает, что в ходе её реализации соблюдаются все необходимые ограничения технического, экологического, социального, финансового и другого характера. Показатели оценки эффективности технологии могут представлять собой набор индикаторов различного характера. Они могут выражаться как в качественной, так и количественной форме. Однако, только использование качественных показателей позволяет получить всестороннюю оценку. Качественный подход решения задачи выбора технологии позволяет преодолеть сложность такой задачи, которая заключается в отсутствии методов получения объективных количественных измерителей таких показателей как вклад разрабатываемой технологии в основное направление предприятия, вероятность успеха в реализации технологии, приращение уровня готовности технологии за планируемый период. Такая задача может быть решена введением целостной системы оценки уровней готовности технологий,

включающей не только собственно оценку, но и вопросы системной интеграции технологии. Таким образом, преимуществом качественных показателей является возможность получения более широкой оценки за счет того, что оценка формулируется не в виде одного или нескольких количественных характеристик, а в виде качественного описания. В частности, в мировой практике нашла широкое применение шкала уровня готовности технологий [7, 8], которая представляет собой набор критериев для оценки технологии с точки зрения её внедрения, начиная от идеи и заканчивая готовым прототипом. Шкала уровня готовности позволяет последовательно сравнить степень готовности различных технологий по множеству критериев. Причем на любом из уровней готовности технологии используются коллективные экспертные оценки.

В качестве математического обеспечения обработки экспертных оценок предлагается использовать мультимножества [9, 10, 11]. Теоретическая модель мультимножества наиболее подходит для структуризации и анализа совокупности объектов, которые описываются многими вербальными признаками, а также могут присутствовать в нескольких версиях. Оценка технологии представляется как совокупность групп элементов $Ai = \{r_{Ai}(x) \circ x | x \in X, r_{Ai} \in Z_+\}$, где $r_{Ai} : X \to Z_+ = \{0,1,2,\ldots\}$ - функция кратности мультимножества, определяющая число вхождений оценок $x_j \in X$ в мультимножество Ai, по результатам i-ой экспертизы. Предлагается использовать совместно значения коэффициентов согласованности для подгрупп экспертов, и стремиться к их суммарной максимизации в то же время, чтобы согласованность в подгруппах не сильно отличалась. Каждая технология оценивается каждым экспертом по многим критериям, поэтому осуществляется выделение подгрупп экспертов с согласованными мнениями по всем критериям с учетом их важности. Разработано программное обеспечение, реализующее описанные подходы.

Разработанное математическое и программное обеспечение применялось для решения задачи выбора наилучшей технологии для обработки керамических материалов. Оценка производилась с привлечением семи экспертов по таким критериям как: степень поддержки программы разработки технологии; результативность теоретических и эмпирических проектных решений; полнота базовых элементов технологии; возможности совершенствования технологии и др.

Применение предлагаемого математического и программного обеспечения на основе метрических пространств мультимножеств позволяет более адекватно, чем в случае применения существующих подходов, структурировать и провести анализ совокупности технологий, которые описываются многими вербальными признаками и присутствуют в нескольких версиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-36-00080 мол_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Singh B., Goel R. Engineering Rock Mass Classification. NY: Wiley, 2011, P. 365.
- Ulusay R. The ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring. NY: Springer, 2015, P. 280.
- Zhu H., Li X., Zhuang X. Recent advances of digitization in rock mechanics and rock engineering. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, Vol. 3, - 2011, P. 220-233.
- Mikaeil R., Ozcelik Y., Yousefi R., Ataei M., Hosseini S. Ranking the sawability of ornamental stone using Fuzzy Delphi and multi-criteria decision-making techniques. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences. Vol. 58, - 2013, P. 118–126.
- Mikaeil R., Ataei M., Hoseinie S. Predicting the production rate of diamond wire saws in carbonate rocks cutting. Industrial Diamond Review. Vol. 3, - 2014, P. 28–34.
- Souza A., Pinheiro B., Holanda J. Processing of floor tiles bearing ornamental rock-cutting waste. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 210, - 2015, P. 1898-1904.
- 7. Altunok T., Cakmak T. A technology readiness levels (TRLs) calculator software for systems engineering and technology management tool. Advances in Engineering Software, Vol. 41, 2010, P. 769–778.

- Straub J. In search of technology readiness level (TRL) 10. Aerospace Science and Technology, Vol. 46, 2015, P. 312-320.
- Girish K. Multiset topologies induced by multiset relations. Information Sciences, Vol. 188, 2012. P. 298– 313.
- 10. John S. Relations and functions in multiset context. Information Sciences, Vol. 179, 2009, P. 758–768.
- Meagher K., Purdy A. Intersection theorems for multisets. European Journal of Combinatorics, Vol. 52, 2016, P. 120–135.

ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Просвирнин Д.В., Ларионов М.Д., Колмаков А.Г.

imetran@yandex.ru

Первое упоминание существования фазы состава AlN-Al₂O₃ с решеткой типа шпинель датируются 1959 годом [1]. Эти данные были экспериментально подтверждены другими исследовательскими группами [2,3], что вызвало интерес к новому материалу. В 1978 году группа исследователей под руководством James W. Mccauley опубликовала работу [4], в которой была уточнена диаграмма фазового равновесия системы Al₂O₃ – AlN. Керамика на основе оксинитрида алюминия известна давно, однако остается перспективным материалом по нынешний день, из – за сложностей в производстве, которые необходимо преодолеть с учетом современного состояния техники. Возможности применения такой керамики обширны и разнообразны: от стекол для специальных оптических приборов, до защитных прозрачных поверхностей, защитных конструкций и изделий специального назначения.

Для проверки литературных данных были изготовлены 2 серии образцов разных типов. Для каждого типа исходным материалом являлись порошки Al_2O_3 и AlN в соотношении 40:60, полученные методом плазмохимического синтеза [5,6]. Исходные порошки смешивались в микромельнице в течении 50-60 минут. Данные проведенного количественного фазового анализа порошка, показали, что соотношение компонентов в весовом объеме в смеси составило 23% AlN – 77% Al_2O_3 . Полученную смесь подвергали одноосному прессованию для получения заготовок для дальнейшего изготовления. Прессование осуществлялось в ручной пресс-форме под давлением 50 МПа. Первый тип образцов спекали в вакуумно-компрессионной камере от 30 минут до 120 минут, при температурах 1700-1800°С. Образцы помещались в тигель из нитрида бора. Во время процесса спекания, вакуумную камеру подвергали двум последовательным циклам «продувка азотом» - откачка до остаточного давления 10^{-2} ... 10^{-3} мм. рт. ст. Второй тип спекали методом горячего прессования 12 минут, при температурах 1700-1900°С и давлении 500 кг/см². Этот процесс представляет собой одновременное прессование и спекание. Смесь помещается в графитовую форму, стенки которой для предотвращения влияния углерода были покрыты обмазкой из нитрида бора на спиртовой основе. Так же как и в первом типе подвергали продувке азотом.

Полученные образцы представляют собой непрозрачные круглые пластины серого цвета, высотой 10-15 мм и диаметром 65мм. Образец, полученный по технологии реакции спекания, не проявил прозрачности и соответственно оптических свойств, что объясняется незавершенностью процесса образования оксинитрида алюминия, т.е. необходимо проводить новые опытные режимы с более длительно выдержкой (10-12 часов).

В образцах, полученных вторым способом, по технологии горячего прессования, присутствуют светлые пятна размером 1-3 мм. После процесса спекания, производилась шлифовка и полировка. Время выдержки влияния на процесс не оказало. Компакты, полученные при спекании порошков оксида и нитрида алюминия, при температурах 1700°С, показали высокий уровень механических характеристик. Для исключения выявленных недостатков проведен ряд дополнительных спеканий при повышенных температурах.

Увеличение температуры спекания до 1900°С приводит к увеличению переноса углерода в образец. Образцы, полученные в результате спекания, отличались темным оттенком серого цвета, что свидетельствует о протекании диффузии углерода через газовую фазу. Применение обмазки, предотвращает прямую диффузию в твердой фазе углерода из графитовых пресс-форм в образцы, но не позволяет устранить диффузию через газовую фазу.

Исследование скорости звука ультразвуковым методом показало, что у образца типа I скорость распространения звука - 9304±46 м/с, а у образца типа II скорость равна - 10127±506 м/с, и коэффициенты затухания у образцов, следующие: тип I - 0,6±0,03 дБ/мм, типа II - 0,18±0,01 дБ/мм. Это связано с тем, что в образцах типа I присутствует большее количество неоднородных областей (поры, дефекты, примеси). Образцы показали близкие к литературным данным механические характеристики. Твердость порядка 950-1300 HV, σ_{μ} порядка 120-140 Мпа и К_{IC} порядка 4-4,5 МПа/м². Такой разброс механических свойств обусловлен наличием пористости и других дефектов.

Предпочтительным способом получения оксинитрида алюминия, является способ реакционного спекания, т.к. при данном методе достигается большая химическая чистота материала. Так же следует отметить, что для получения заданных свойств требуется соблюсти точные параметры спекания, смешивания и пр.. Образцы имеют схожие с литературными данными механические свойства, однако добиться прозрачности пока не удалось. Необходимо проведение дальнейших исследований, для совершенства технологий производства оксинитридной керамики, исключения внедрений углерода, исследования влияния температуры спекания, использования добавок, что в сумме позволит получить прозрачный материал с высокими механическими свойствами.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel−a new spinel formula AlN-Al2O3 instead of the previous one Al3O4 //Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1959. T. 32. №. 11. C. 1264-1265.
- 2. Long G., Foster L. M. Crystal phases in the system Al2O3–AlN //Journal of the American Ceramic Society. 1961. T. 44. №. 6. C. 255-258.
- 3. Adams I., AuCoin T. R., Wolff G. A. Luminescence in the System Al2 O 3-AIN //Journal of The Electrochemical Society. 1962. T. 109. №. 11. C. 1050-1054.
- Jack K. H., Wilson W. I. Ceramics based on the Si-Al-ON and related systems //Nature. 1972. T. 238. №. 80. – C. 28-29.
- 5. Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. 27.11.2007.
- 6. Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Ризаханов Р.Н., Цветков Ю.В., Литвинова И.С., Бармин А.А. Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазмотрона // Перспективные материалы, 2015. №4. С.49-60.

HOBЫE MATEPИAЛЫ HA OCHOBE МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ NEW MATERIALS BASED ON CALCIUM MOLYBDATE

Пьянкова Д. В., Михайловская З.А., Кузнецова Ю.А. Pyankova D.V., Mikhailovskaya Z.A., Kuznetsova Yu.A. *Россия, г. Екатеринбург, УрФУ им. Б.Н. Ельцина, dianapyankova@gmail.com*

Аннотация. Допированные висмутом молибдаты кальция состава Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4±6} (x=0-0.4)

синтезированы по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовали Bi₂O₃ (99.9%), MoO₃ (99.5%) и CaCO₃ (99.5%). Аттестация порошковых материалов осуществлена методом РФА, оптические свойства изучены методом спектроскопии диффузного отражения, электропроводность полученных образцов методом импедансной спектроскопии. Твердые растворы Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4±δ} до x=0.3 кристаллизуются в тетрагональной сингонии (Пр.гр. I4₁/а (88)).

Annotation. A series of bismuth-doped calcium molybdates $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ (x=0-0.4) were synthesized by solid-state reaction with Bi_2O_3 (99.9%), MoO_3 (99.5%) and $CaCO_3$ (99.5%) and investigated using X-ray powder diffraction, diffuse reflection method and impedance spectroscopy. The solid solutions exist up to x=0.3 have tetragonal unit cells (Sp.gr. I41/a).

На основе сложнооксидной керамики создаются функциональные материалы для самых разных областей техники и производства. Молибдат кальция относится к структурному типу шеелита, является как смешанным проводником, так и неорганическим люминофором. Образование катионных и анионных вакансий в данных структурах при введении различных ионов в катионную и анионную подрешетку приводит к изменению оптических, электрофизических и химико-физических свойств.

Соединения составов Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO₄ (x<0.4) синтезированы по стандартной керамической технологии, конечная температура синтеза составила 700°C. Термообработку образцов в виде брикетов проводили на прослойке из порошка соответствующего состава для минимизации их взаимодействия с тиглем. Первый стадия синтеза проведена при температуре 550°C, чтобы предотвратить возгонку MoO_{3.} Для аттестацию фазового состава полученных соединений использовали метод РФА.

Для твердых растворов Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO₄ рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что при увеличении содержания висмута наблюдается кратное увеличение параметров элементарной ячейки в рамках тетрагональной симметрии (Пр.гр. 14₁/а (88)). Это может быть связано с возможным искажением металл-кислородных полиэдров и упорядочиванием катионных вакансий.

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6390LA (Jeol; Япония). Из анализа полученных изображений следует, что образец Ca_{0.7}Bi_{0.2}MoO₄ представляет собой плотно спеченную керамику с четко прослеживаемой межзеренной областью.

Для исследования электропроводности использовали метод импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами. Температурный интервал исследования 623–1073К. Построены температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах. С увеличением содержания висмута наблюдается повышение электропроводности образцов.

Изучение оптических свойств соединений проводили методом спектроскопии диффузного отражения. Для образца состава Ca_{0.55}Bi_{0.3}MoO₄ был получен спектр отражения, в котором наблюдался ряд пиков поглощения при длинах волн 367 нм (связан с межзонными оптическими переходами), 550 и 651 нм (обусловлены переходами в локальных оптических центрах, связанных с дефектами матрицы). Анализ экспериментальных данных отражения производили с использованием модели Кубелки-Мунка, позволившей определить типы оптических переходов и величины запрещенных зон для них. Для прямых оптических переходов величина запрещенной зоны составила 3.02 эВ. Кроме того, для данного образца характерны два типа непрямых переходов: с поглощением и испусканием фононов. Величина запрещенной зоны для такого типа переходов составила 2.45 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-7979.2016.3

ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ALL-SOLID-STATE BATTERY BASED ON VANADATE-TUNGSTATE SYSTEM

Расковалов А.А., Ильина Е.А., Першина С.В., Саетова Н.С., Шехтман Г.Ш. Raskovalov A.A., Il'ina E.A., Pershina S.V., Saetova N.S., Shekhtman G.Sh. Российская Федерация, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, other@e1.ru

Невысокая безопасности химических источников тока связана с использованием в их конструкции агрессивных либо пожароопасных жидкостей. Для решения этой проблемы была предложена концепция полностью твердофазного источника тока, состоящего из твердых катода, анода и электролита. Сложность создания такого рода источников тока заключается в трудности организации хорошего контакта между компонентами системы. В данной работе предложено использовать стеклообразные материалы на основе оксидов ванадия в качестве катода и стеклообразные материалы на основе оксида вольфрама – в качестве анода. Стеклообразные электроды способны заполнять поры твердого электролита при термообработке.

Low safety of chemical power sources is a result of application of aggressive or flammable liquids in their construction. A conception of an all-solid-state battery has been proposed to solve this problem. Such power sources consist of solid electrolyte, cathode and anode. Unfortunately, there is a problem of a good electrical contact between components of the electrochemical system. In this work we suggest to use glassy materials based on vanadia as a cathode and glassy materials based on tungsten oxide as an anode of all-solid-state batteries. Glassy electrodes are able to fill pores of the solid electrolyte during a heat treatment.

Все серийно выпускаемые первичные и вторичные химические источники тока содержат в своей конструкции жидкости. Чаще всего это жидкие электролиты, так, в свинцовом аккумуляторе в качестве электролита используется раствор серной кислоты, в металлогидридных аккумуляторах и алкалиновых батарейках – растворы щелочей, в литий-ионных аккумуляторах – растворы литиевых солей в органических растворителях. Некоторые источники тока работают на твердых электролитах, но с жидкими электродными материалами. Так устроены аккумуляторы с анодом из жидкого натрия и расплавом серы или дихлорида никеля в качестве катода, где катодное и анодное пространство разделены твердым электролитом из β-NaAlO₂. Достаточно очевидно, что наибольшие проблемы с безопасностью химических источников тока обусловлены именно жидкими компонентами. Большинство используемых жидкостей, как мы видим из перечисленных примеров, крайне агрессивны, а жидкие электролиты литий-ионных аккумуляторов являются пожаро- и взрывоопасными. Именно по этой причине рядом авиакомпаний запрещен провоз смартфона Samsung Galaxy Note 7 на борту самолета.

Ответом на проблему безопасности химических источников тока стала концепция полностью твердофазного источника тока (all-solid-state battery). Все компоненты (катод, анод и электролит) такого источника тока – твердые тела. Однако при переходе к полностью твердофазной конструкции источника тока мы сталкиваемся с рядом проблем. Во-первых, плотный контакт двух твердых тел очень сложно реализовать вследствие их шероховатости, а без хорошего контакта в источнике невозможно получить высоких плотностей тока. Вторая проблема более фундаментальная – низкие коэффициенты диффузии ионов в твердых телах. Ионная проводимость жидких электролитов составляет величины порядка 10⁻² См/см, тогда как лучшие твердые электролиты едва достигают 10⁻⁴ См/см. Высокое сопротивление электролита в химическом источнике тока также снижает мощность последнего.

Ранее [1] нами был предложен способ организации хорошего контакта между твердыми катодом и электролитом за счет использования стеклообразного электродного материала на основе оксида ванадия. При высоких температурах стекло подплавляется и заполняет поры твердого керамического электролита. В качестве анода была использована галлий-серебряная паста, намазанная на противоположную сторону

электролита. Материалом твердого электролита служил композит на основе литиевого граната Li₇La₃Zr₂O₁₂, преимуществом данного электролита является его химическая устойчивость к металлическому литию [2]. Полуреакции разряда/заряда данного источника тока в упрощенном виде можно представить следующим образом:

(катод) $V_2O_5-B_2O_3$ + Li⁺ + e⁻ \leftrightarrow Li $V_2O_5-B_2O_3$,

(анод) Li-Ga-Ag \leftrightarrow Li⁺ + e⁻ + Ga-Ag.

К сожалению, данный источник тока показал низкие мощностные характеристики. Электрохимические исследования данного источника тока по трехэлектродной схеме выявили, что основной вклад в перенапряжение на стадии разряда дает деинтеркаляция лития из галлий-серебрянного анода. На основании того, что в системе Li–Ga существует ряд соединений, было предположено, что причиной осложненной деинреркаляции лития является образование прочных химических связей Li–Ga. Решением данной проблемы может заключаться в переходе к анодным материалам с более слабыми ионными связями с катионами лития. В качестве таких анодных материалов предложены фосфатно-вольфраматные стекла. Поскольку в системе уже не использовался металлический литий и сплавы на его основе, в качестве твердого электролита стало возможным использовать более дешевый фосфатно-силикатный твердый электролит.

Стекла в системе WO₃-P₂O₅ получали традиционным методом закалки расплава. Аморфное состояние вещества подтверждено методом рентгенофазового анализа по наличию характерного гало на дифрактограммах с помощью дифрактометра Rigaku D-MAX-2200V (Япония) с вертикальным гониометром. Съемка дифрактограмм велась в Cu K_α-излучении, в диапазоне углов 2θ = 10–70°. Температуры стеклования и кристаллизации определены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре NETSCH 204 F1 Phoenix (Германия). ДСК измерения проводили при постоянной продувке осушенным аргоном, скорость съёмки составляла 10 °С/мин. Электропроводность фосфатно-вольфраматных стекол исследована методом электрохимического импеданса в интервале температур 25 – 300 °С с помощью импедансометра E7-25 (МНИПИ, Беларусь). Составы с наиболее высокой электропроводностью были приплавлены к твердому электролиту в качестве анодного материала. Полуреакцию разряда/заряда для такого анодного материала упрощенно можно представить следующим образом:

(анод) $LiWO_3 - P_2O_5 \leftrightarrow Li^+ + e^- + WO_3 - P_2O_5$.

В результате перехода к вольфраматному аноду удалось увеличить на 2 порядка снимаемые с источника плотности тока до нескольких мА/см² при температурах чуть ниже 300 °C, а также отказаться от использования дорогостоящего галлий-серебряного сплава. Кроме того, Кулоновская эффективность работы такого источника тока составляла порядка 100%.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН «Состав вещества».

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Il'ina E.A., Saetova N.S., Raskovalov A.A. All-solid-state battery Li-Ga-Ag | Li₇La₃Zr₂O₁₂ + Li₂O-Y₂O₃-SiO₂ | Li₂O-V₂O₅-B₂O₃ // Russian J. Appl. Chem. 2016. V. 89(9). P. 1434-1439.
- Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂ // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781.

ОБЛЕГЧЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТИТАНИРОВАНИЯ LIGHTWEIGHT CERAMIC COMPOSITE MATERIALS, OBTAINED BY THE TITANIUM METHOD

Румянцев И.А.¹, Перевислов С.Н.¹, Лысенков А.С.²

Rumyantcev I.A.¹, Perevislov S.N.¹, Lysenkov A.S.²

1 - Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет)

2 - Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук f1n_xek@bk.ru, perevislov@mail.ru

Аннотация. В работе методом горячего прессования получены композиционные армированные керметы на основе основе SiC, TiC и TiB₂. В качестве металлической связки использовали титан, введенный в состав материала на стадии перемешивания компонентов. Плотность полученных материалов в 1,5–2,0 раза ниже плотности спеченных кермометаллических материалов, при соизмеримых уровнях механических свойств.

Ключевые слова: Керамические композиционные материалы, керамометаллические материалы, титанирование, SiC, TiC, TiB₂, борные волокна.

Annotation. In the work by the hot pressing method, composite reinforced ceramic materials based on SiC, TiC and TiB2 are obtained. As a metallic binder, titanium was used, which was introduced into the material during the mixing of the components. The density of the obtained materials is 1.5-2.0 times lower than the density of sintered kermometallic materials, at commensurate levels of mechanical properties.

Key words: Ceramic composite materials, ceramometallic materials, titanation, SiC, TiC, TiB2, boron fibers.

В настоящее время идет активное развитие и модернизация науки и техники. Осуществление различных проектов требует создания новых материалов с повышенным уровнем характеристик. В связи с чем актуальным является применение керамических композиционных материалов (ККМ) в различных отраслях промышленности.

Керамический композиционный материал состоит из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своей природе или химическому составу, и объединены в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими.

Одним из перспективных видов композиционных материалов являются материалы с керамической матрицей. По сравнению с металлическими, керамические материалы обладают комплексом уникальных свойств: способность сохранять уровень свойств в окислительной среде при температурах свыше 1200 °C, хорошая износостойкость, отличные коррозионные свойства, малая плотность, низкий КТР.

Для получения ККМ в данной работе использовали порошки SiC (марки «М 40») с размером частиц d_{0,5} = 29,0 мкм, TiC с размером частиц d_{0,5} = 42,3 мкм и TiB₂ с размером частиц d_{0,5} = 23,8 мкм. Порошок титана (марки «ПТК-1») дисперсностью d_{0,5} = 64,7 мкм измельчали в планетарной мельнице до размера частиц d_{0,5} = 1,4 мкм. Исходные порошки в соотношении 80 об. % SiC(TiC, TiB₂) + 10 об. % Ti перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта в течение 10 час. Для упрочнения ККМ в состав материала вводили волокна – 10 об. % B_f (диаметр 140 мкм, длина 0,5–2,0 мм). Порошки SiC(TiC, TiB₂)+Ti+B_f перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 час. Суспензии сушили, порошки гранулировали. Керамические композиционные материалы получали методом горячего прессования при температуре 1600°С и давлении 30 МПа в вакууме. Свойства материалов представлены в таблице 1, микроструктура на рисунке 1.

Титан пропитывая пористую заготовку, частично растворяет борные волокна (Рис. 1). При увеличении

количества титана в исходном материале повышается вероятность растворения волокон B_f, что будет снижать уровень механических свойств. Температуры горячего прессования (1600 °C) достаточно для равномерного распределения титана между зерен основной фазы и максимального уплотнения материала (таблица 1). Хаотичное распределение волокон по объему материала затрудняет смачивание титановым расплавом исходной заготовки, что приводит в повышенной пористости спеченных ККМ (таблица 1). Полученные материалы достигают высокого уровня прочности при изгибе. Прочность материала 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B_f (σ_{Har} = 630±10 МПа) на 30 % выше жидкофазно-спеченного материала состава 80 об. % SiC + 20 об. % YAG (σ_{Har} = 450–470 МПа).

Исходный состав материалов	Плотность р±0,02, г/см³	Пористость П±0,1, %	Прочность при изгибе о _{изг} ±10, ГПа	Вязкость разрушения К _{1C} ±0,2, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу HV±0,1, ГПа
80об. % SiC+10об. % Ti + 10об. % B _f	2,88	11,3	630	6,8	9,5
80об. % ТіВ ₂ +10об. % Ті +10 об. % В _f	3,87	9,8	595	6,0	10,4
80об. % ТіС+10об. % Ті +10 об. % В _f	4,16	10,4	780	8,2	9,8

Таблица 1 – Свойства горячепрессованных керамических композиционных материалов



Рис. 1 – Микроструктура материала состава 80 об.% SiC + 10 об.% Ti + 10 об.% В_f

Разрушение материала идет частично по интеркристаллитному, частично ПО транскристаллитному механизму. Трещина, доходя до твердого зерна, стремиться обогнуть или разрушить его, снижая энергию. Огибая волокна, в составе ККМ, трещина увеличивает свой путь, что повышает (по сравнению с керамометаллическими материалами) уровень вязкости разрушения K_{1C} = 8,2±0,2 МПа·м^{1/2} (для материала состава 80 об. % ТіС+10 об. % Ті +10 об. % В_f). Твердость материалов зависит от твердости входящих в них компонентов и от общей пористости. При введении волокон для ККМ с высокой пористостью наблюдается заниженный уровень твердости по Виккерсу (таблица 1) по сравнению с твердостью спеченных материалов (без волокон и металлической связки).

Поэлементный фазовый микроанализ трех участков доказал: 1) соответствие фазы участка 1 (Рис. 1) составу карбиду кремния с небольшими примесями кислорода (таблица 2); 2) в составе фазы участка 2, помимо титана, присутствует бор и кремний, что говорит о частичном растворении волокон B_f и небольшом растворении частиц SiC в титановом расплаве; 3) состав фазы участка 3 включает небольшое количество Ti (таблица 2), что говорит о взаимной растворимости титана в поверхностном слое борных волокон.

№ участка	Содержания элементов в составе материала, % мас.					
	Si <i>K</i>	C <i>K</i>	0 <i>K</i>	Ti <i>K</i>	B <i>K</i>	
1	69,12	28,94	1,94	0	0	
2	0,20	0	2,74	78,43	18,63	
3	0	0	0,85	0,81	98,34	

Таблица 2 – Элементный состав ККМ 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % В_f

Полученные ККМ обладают пониженной плотностью, при умеренной пористости (таблица 1). Высокие механические характеристики (одизг, K1C) по сравнению со спеченными материалами позволяют использовать ККМ в качестве облегченных конструкционных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 17-03-00863.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЗРАЧНОСТЬ КЕРАМИКИ THE FACTORS INFLUENCING TRANSPARENCY OF CERAMICS

Севостьянов М.А., Опарина И.Б., Леонов А.В. Sevostjanov M., Oparina I., Leonov A. *Россия, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, ibo@imet.ac.ru*

Многочисленные исследования оптической керамики установили факторы, влияющие на прозрачность, к которым относятся: кристаллическая многофазность (гетерогенность), пористость, характер структуры, взаимное расположение кристаллов, их размер.

Researches of optical ceramics have established the factors influencing transparency which treat: crystal multiphase (heterogeneity), porosity, nature of structure, relative positioning of crystals, their size.

Синтез порошка прекурсора – определяющий этап в достижении теоретической плотности и высокой прозрачности поликристаллической керамики. Для получения порошков с особыми свойствами применяются различные методики.

Химическое осаждение смеси гидрооксикарбонатов применяется при получении граната, оксидов с кубической решеткой: Y₂O₃, YGdO₃, Sc₂O₃, Lu₂O₃.

Методом ультразвукового пиролиза получают наноструктурированные порошки Al₂O₃ сферической формы без образования трудно разрушаемых агломератов [1], оксинитрид алюминия [2] и порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики [3].

Метод цитратного геля преимущественно применяется при получении алюмоиттриевого граната. Фаза граната начинает образовываться при температуре 800 °C [4]. Начиная с 1000 °C, фиксируется ее 100 % содержание. При изотермическом отжиге в течение 6 часов при 900 °C фаза граната становится совершенной и единственной.

Метод лазерного испарения и конденсации позволяет получать слабо агломерированные порошки твердых растворов с узким спектром распределения частиц по размерам [5].

Золь-гель методом получают кристаллические фазы сложного состава при относительно низких температурах. При выборе золь-гель метода следует учитывать тот факт, что конечный продукт получается сильно агломерированным [6].

В любом из возможных вариантов синтеза порошка-прекурсора важен этап измельчения исходных компонентов, которые смешиваются в стехиометрическом соотношении. К ним добавляется растворитель, это может быть этиловый, метиловый, либо какой-либо другой и катализатор спекания, например, тетраэтоксисилан (ТЭОС). Смесь измельчается в шаровой мельнице из высокопрочных материалов, например, корунда. К шарам мельницы также предъявляются высокие требования, в частности, они должны быть изготовлены из определенного материала, установленной формы и размера.



Рис.1. Распределение частиц порошка в шаровой мельнице при разных скоростях вращения

Размол - достаточно длительный процесс и может составлять 10-20 и больше часов. Это не простое механическое дробление компонентов, в процессе происходит измельчение каждой фазы, перемешивание и агломерирование. Не только материал мельницы, но и скорость вращения барабана имеет значение. Так, при низких скоростях вращения измельчение происходит за счет силы трения, при средних – вещество дробится и за счет ударов шаров, и за счет трения. При высоких скоростях может происходить равномерное распределение вещества на стенках барабана и измельчения фактически не произойдет (рис.1).

В работе [7] проведено наблюдение за поэтапным превращением шихты. Частицы порошка измельчаются под ударами шаров, слипаются, образуя агломераты. Результатом теплового воздействия при ударах становится диффузия смешивающихся частиц. Постепенно формируются структуры с чередующимися компонентами. При длительном размоле увеличивается деформация кристаллической структуры, возрастает реакционная способность и спекаемость порошков. Метастабильное состояние частиц после длительного размола способствует их химическому взаимодействию в условиях спекания при высоких температурах [8].

Для достижения высокой прозрачности керамики ALON смесь прекурсоров Al₂O₃ и AlN измельчали в шаровой мельнице в течение 48 часов [9]. В работе [10] приведены результаты влияния времени обработки в шаровой мельнице на морфологию порошка и плотность спеченной керамики ALON. Средний размер частиц порошка после размола в течение 12 и 24 часов уменьшился соответственно с 3,36 до 1,38 мкм. Первая партия керамики имела нерегулярную морфологию и пористость, вторая - после 24 часов характеризуется более высокой плотностью, отсутствием пор и высокой прозрачностью.

Размол частиц граната после прокаливания и последующего размола в шаровой мельнице в течение 20 мин уменьшил средний размер частиц с 15 до 1,4 мкм, в течение двух часов - до 0,55 мкм [4].

Для синтеза прозрачной керамики используются порошки со строго определенными свойствами. Предпочтительный размер частиц для прозрачной керамики лежит в диапазоне 10 - 100 нм. Использование нанопорошков повышает плотность и снижает пористость керамики [11]. В работе [12] установлена связь структуры порошка γ-ALON с условиями самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для получения материала с максимально плотной упаковкой требуется использование порошка с однородными частицами. Авторы [13] пришли к выводу, что двойникование по системе (111) [112] приводит к залечиванию пор за счет массопереноса вещества на примере VSN-керамик и наиболее плотноупакованными будут шестигранные частицы порошка.

Порошки для спекания прозрачной керамики должны обладать минимальной степенью агломерации. Неагломерированные порошки позволяют получать керамику высокой плотности [5]. Однако при спекании нанопорошков следует учитывать их специфику: удельную поверхность и избыточную поверхностную энергию.

Чистота порошка достигается применением высокодисперсных порошков, полученных химическими методами.

При производстве прозрачной керамики вводят регламентированные добавки с целью уплотнения и удаления пористости. К выбору добавок следует подходить особо тщательно. Добавка должна полностью растворяться в основной фазе, образуя твердый раствор с основным оксидом.

Равномерное распределение примесей редкоземельных элементов – одно из основных условий получения качественной оптической керамики. Для применения ИАГ-керамика допируется различными элементами. Методом твердофазного спекания в вакууме получена высокопрозрачная поликристаллическая керамика Y₃Al₅O₁₂ с добавками от 1 до 90 % ионов Er³⁺. ИАГ-фаза начинает образовываться при 1200 °C, при 1600 °C завершается формирование единственной ИАГ-фазы [14].

Допирование иновалентными оксидами влияет на кинетику спекания и приводит или к увеличению коэффициента самодиффузии, или к уменьшению поверхностной энергии зерен [15]. В качестве добавок, облегчающих спекание, используются оксиды циркония, гафния или тория.

Исследование проведено при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант №16-08-00815.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Колмаков А.Г., Антипов В.И., Цветков Ю.В., Самохин А.В., Щербаков А.В., Просвирнин Д.В., Алексеев Н.В., Аникин В.Н., Вепринцев К.В., Баранов Е.Е., Куфтырев Р.Ю., Виноградов Л.В., Лещинская К.В. Оценка возможных подходов к синтезу оксинитрида алюминия // Интергал, 2014. №2,3 (75-76). С.18-21
- Антипов В.И., Баранов Е.Е., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Клименко С.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. Жидкофазный синтез порошка оксинитрида алюминия с использованием органических соединений // Сб. науч. Порошковая металлургия (Беларусь), 2014. Вып. 37. С.89-92
- 3. Галахов А. В., Виноградов Л. В., Антипов В. И., Колмаков А. Г., Баранов Е. Е., Лазарев Э. М., Гордеев А. С., Аладьев Н. А., Мухина Ю. Э. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // Перспективные материалы, 2009. №3. С.33-37
- 4. Chung B., Park J., Sim S. Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method // Journal of Ceramic Processing Research. 2003. V. 4. P. 145–150
- 5. Иванов М.Г., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Лопухин К.В., Шемет В.В. Лазерная керамика ИАГ и У₂О₃ из неагломерированных наноразмерных порошков. // Неорганические материалы, 2014, т.50, №9, С.1028-1036
- 6. Li J., Ikegami T., Lee J., Mori T., Yajima Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // Journal of the European Ceramic Society. 2000.V. 20. P. 2395–2405
- 7. Ikesue A., Aung Y.L., Yoda T., Nakayama S., Kamimura T. Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing // Optical Materials. 2007. V. 29. P. 1289–1294
- 8. Huang H., Gong H., Tang D., Tan O.K. Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling // Optical Materials. 2009.V. 31. P. 716–719
- 9. Kim Y.W., Oh Y.W., Yoon S.Y., Stevens R., Park H.C.. Thermal diffusivity of reaction-sintered AlON/Al₂O₃ particulate composites // Ceramics International. 2008. (34) P.1849–1855
- 10. Qiang Liu, Nan Jiang, Jiang Li, Kun Sun, Yubai Pan, Jingkun Guo. Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation // Ceramics International. 2016, (42), P. 8290–8295
- 11. Хасанов О.Л., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Двилис Э.С., Комаров А.А., Шемет В.В., Карбань О.В., Качаев А.А., Соколов В.М. Проблемы компактирования нанопорошков для получения высокоплотных, высокопрозрачных оксидных керамик // Нанотехника. №14, 2008, С. 3-8
- Боровинская И.П., Акопджанян Т.Г., Игнатьева Т.И., Чемагина Е.А. Структуро- и фазообразование продуктов горения при синтезе γ-ALON в режиме CBC-газостатирования. Известия высших учебных заведений // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016, №3, С. 23-30
- 13. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р. В., Закалюкин Р. М., Каминский А.А. Модель залечивания пор при получении оптических керамик // ДАН. 2007. Т. 415. № 3. С. 322–324
- 14. Zhou J, Zhang WX, Wang LA, Shen YQ, Li J, Liu WB, et al. Fabrication, microstructure and optical properties of

polycrystalline Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ ceramics // Ceramics International 2011. 37(1) P.119-125

 Peelan J.G.J. Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al2O3 // Materials Science Research 1975. V. 10. P. 443–453

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ ДОБАВКИ LI, NA, K, NB. NATESTICATION OF CERAMIC MATERIALS RASED ON ZIRCONIA, DARTS OF MULITICOMPONENT OVIDE ADDITIVES LI N

INVESTIGATION OF CERAMIC MATERIALS BASED ON ZIRCONIA, PARTS OF MULTICOMPONENT OXIDE ADDITIVES LI, NA, K, NB.

Смирнов С.В.

Smirnov S.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, serega smirnov92@mail.ru

Проект направлен на решение фундаментальной проблемы создания новых конструкционных керамических материалов на основе диоксида циркония (ZrO₂) с низкой температурой спекания и высокими механическими свойствами. Изделия из таких материалов могут найти применение в ответственных узлах машиностроения и авиации, а также в медицине в качестве имплантатов, например, тазобедренных суставов, зубных коронок. Существенным недостатком керамики из ZrO2 является высокая температура спекания 1500-1750 °C, что приводит к росту кристаллов и снижению прочности материалов. Было произведено исследование влияния комплексных добавок, образующих низкотемпературные расплавы, на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав, механические свойства ZrO₂ керамики. В качестве добавок используются оригинальные композиции на основе силикатов, ниобатов и цирконатов щелочных металлов, образующие низкотемпературные расплавы с температурой от 1000 до 1200 °C. Это позволяет существенно снижать температуру спекания и оплучать прочные материалы с нанокристаллической структурой.

The project is aimed at solving the fundamental problem of creating new structural ceramic materials based on zirconium dioxide (ZrO₂) with low sintering temperature and high mechanical properties. Products made of such materials can find application in the responsible nodes of engineering and aviation, as well as in medicine as implants, for example, hip joints, dental crowns. A significant disadvantage of ceramics from ZrO₂ is a high sintering temperature of 1500-1750 °C, which leads to crystal growth and a decrease in the strength of materials. The effect of complex additives forming low-temperature melts on the sintering temperature, microstructure, phase composition, mechanical properties of ZrO₂ ceramics was studied. As additives, original compositions based on silicates, niobates and zirconates of alkali metals forming low-temperature melts with a temperature of 1000 to 1200 °C are used. This makes it possible to substantially lower the sintering temperature and to obtain strong materials with a nanocrystalline structure.

Синтез порошков диоксида циркония проводили с использованием нескольких прекурсоров – оксихлорида и оксинитрата циркония химическим методом соосаждения. В качестве осадителя использовали водный 9% раствор аммиака. Осаждение вели добавлением раствора, содержащего цирконий в раствор осадителя. Для стабилизации диоксида циркония (получения высокопрочных фаз диоксида циркония) вводили добавку – оксид иттрия в количестве от 0 до 9 мол.%, которую добавляли на стадии осаждения в раствор в виде растворимой соли – нитрата иттрия. Для увеличения дисперсности порошков и снижения их агрегированности на стадии синтеза вводили водорастворимый полимер.

Исследование температуры прокаливания показали, что при температуре 300-330 °C в порошке присутствовали продукты реакции – NH₄Cl, которые при более высоких температурах возгонялись. Материал

начинал кристаллизоваться при температуре выше 400 °С, что выражалось в увеличении интенсивности пиков на рентгенограммах. На 800-900 °С наблюдалось начало образования тетрагональной фазы, что подтверждает РФА – происходит расщепление пика в области 2 тета - 50,3 и 50,7 град. Удельная поверхность порошковых материалов завесила от температуры синтеза и времени выдержки. Наиболее дисперсные материалы были получены при низких температурах 300-400 °С (удельная поверхность – до 140 м²/г).

Исследование влияния механоактивации (МА) проводили на материалах, содержащих 5 мол.Y₂O₃. МА проводили в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония при соотношении 30/1=шары/материал. Частота вращения барабанов 0 (контроль), 175 и 215 об/мин. После МА порошки прессовали и проводили дилатометрические исследования до температуры 1500 °C.

За основу исследований были выбраны добавки на основании силикатов, ниобатов и цирконатов щелочных металлов – лития, натрия и калия. Составы добавок были выбраны на основе проведенного литературного поиска, включающего анализ диаграмм состояния. При отсутствии необходимых диаграмм и научной литературы, проводились исследования плавления получаемых соединений (композиций). В качестве добавок были выбраны составы, образующие расплавы при температурах ниже 1400 °C.

Цирконаты шелочных металлов получали за счет добавления в порошок диоксида циркония карбонатов лития, натрия и калия. Синтез проводили в корундовых тиглях, в которых помещали предварительно подготовленные смеси (композиции) химических веществ. Составы добавок рассчитывали из приведенных реакций: реакция 1 – синтез цирконатов, реакция 2 – синтез ниобатов.

$2rO_2 + M_2CO_3 => M_2ZrO_3 + CO_2$	(реакция 1)
$Nb_2O_5 + 2MOH \Rightarrow 2MNbO_3 + H_2O$	(реакция 2)

Где, M – Li, Na, K.

Были проведены исследования получения цирконатов щелочных добавок как индивидуальных (например цирконаты натрия, лития, калия), так и их смесей (синтез смеси цирконатов лития и натрия, смеси цирконатов лития, калия и натрия) до температуры 900-1000 °C. При увеличении температуры выше 1100-1200 °C наиболее термически стойкими были цирконаты на основе лития и натрия, а цирконаты калия разлагались с образованием моноклинной модификации m-ZrO₂. Силикаты щелочных металлов получали на основе силиката натрия. В качестве добавки использовали метасиликат натрия 9-ти водный. При высоких температурах происходило плавление при температуре 1070-1100 °C. Добавление силиката лития и натрия понижало температуру образования расплава до 1020-1050 °C.

Ниобаты щелочных металлов получали в соответствие с реакцией 2. Синтез также проводили в корундовых тиглях до температуры 900-1000 °С. Были получены как индивидуальные ниобаты щелочных металлов, так их смеси. Анализ РФА, показал, что при синтезе добавок смешанного состава образуются соединения с различным соотношением катионов. Особенно это выражено для системы (Li-K)- Nb₂O₅.

Добавки вводили в порошок диоксида циркония посредством смешения в планетарной мельнице. Количество добавок варьировали от 0,5 до 5 масс.%. Смешение проводили в среде этанола, воды или ацетона в течении 15, 30 и 45 минут. Прессование проводили на гидравлическом прессе. Прессовали в виде образцов 40x3x3 мм в стальных пресс-формах. Давление прессование варьировали от 50 до 200 МПа. Для повышения однородности прессуемого образца, также проводили формование образцов на гидростате в латексных формах в среде органического масла. Как показали исследования микроструктуры образцов наиболее однородные материалы были получены при смешении порошка и добавки в течение 30-45 минут, и при формовании при 100 МПа.

Основные результаты:

синтезированы высокодисперсные порошки ZrO2 с удельной поверхностью до 140 м²/г, содержащие различное количество содержанием стабилизирующей добавки оксида иттрия от 1 до 9 мол.%). Наиболее активные к спеканию порошки были получены после прокаливания на 330-400 °С и механоактивации.

 разработаны и исследованы спекающие добавки на основе силикатов, цирконатов и ниобатов щелочных металлов. Проведены исследования фазового состава добавок в широком диапазоне температур от 750 до 1400 °C.

 - отработаны методики введения добавок в порошок диоксида циркония и оптимизированы параметры формования образцов. Исследование микроструктуры образцов показали, что наиболее однородные материалы были получены при смешении порошка и добавки в течение 30-45 минут в планетарной мельнице, и формовании при 100 МПа (гидравлический пресс) или использовании гидростатического прессования.

4. Разработаны составы керамических материалов с низкой температурой спекания - около 1300 °С. Это было достигнуто в результате применения оригинальной добавки на основе силиката натрия, а также использования высокоактивных к спеканию порошков (полученных с применением механоактивации). Полученная керамика характеризовалась мелкокристаллической структурой с размером кристаллов 100-400 нм и 1-2 мкм, пористость составляла 1-2 %. Проведен фазовый анализ в зависимости от температуры спекания и содержания стабилизирующей добавки.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 16-38-00686 Синтез и свойства керамических материалов на основе диоксида циркония с низкой температурой спекания.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., в.н.с., к.х.н. [Шворневой Л.И.], асп. Баикину А.С., м.н.с. Антоновой О.С, к.х.н. Коновалову А.А.. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ COMPOSITIONS ON THE BASIS OF STABILIZED ZIRCONIUM DIOXIDE FOR THREE-DIMENSIONAL PRINTING

Соколов П.С., Гришечкина Е.В., Карпюк П.В., Волков П.А., Немерюк А.М., Слюсарь И.В., Досовицкий А.Е. Sokolov P.S., Grishechkina E.V., Karpyuk P.V., Volkov P.A., Nemeryuk A.M., Slyusar I.V., Dosovitskiy A.E. *Россия, Москва, НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, sokolov_ps@irea.org.ru Россия, Москва, ЗАО НеоХим, dossov@com2com.ru*

The present work considers the first results on rheological behavior of compositions consisting of nanocrystalline stabilized zirconium dioxide powders (19 - 22 vol. %) and a liquid UV-photosensitive organic monomer. Compositions showed a viscosity of 0.9 Pa×s at 65 s⁻¹ shear rate and at room temperature. Printability of these compositions was subsequently investigated by using an SLA machine Ember (Autodesk). 3D objects were later sintered in a separate furnace into dense translucent ZrO_2 ceramics.

В настоящей работе сообщаются первые результаты реологического поведения композиций, состоящих из нанокристаллических порошков стабилизированного оксида циркония (19 - 22 об%) и жидкого УФфотоотверждаемого мономера. Динамическая вязкость составила 0,9 Па×с при скорости сдвига 65 с⁻¹ и комнатной температуре. Возможность трехмерной печати полученными композициями была исследована, используя коммерчески доступный SLA принтер Ember (Autodesk). Распечатанные 3D объекты в дальнейшем спекали в печи в плотную полупрозрачную керамику.

Керамика из стабилизированного оксида циркония привлекает устойчивое внимание конструкторов и инженеров в силу сочетания в одном материале целого ряда выдающихся свойств. На смену традиционным методам формования керамических «сырцов» идут новые подходы. В совокупности эти подходы называются аддитивное производство или аддитивные технологии [1]. В отличие от традиционных методов формования аддитивные технологии предполагают изготовление физического объекта методом послойного нанесения (добавления, англ. – «add») материала. Одним из перспективных методов трехмерной печати керамики является метод стереолитографии (SLA). Метод SLA позволяет получать изделия сложной геометрической формы с высоким пространственным разрешением печати с относительно высокой скоростью. В научнотехнической литературе представлено ограниченное количество сведений о получении композиций для 3Dпечати методом SLA. Как правило, авторы не полностью, даже в патентах, раскрывают информацию. Ранее нами была показана возможность изготовления [2] методом SLA керамики из иттрий-алюминиевого граната, классического сцинтилляционного материала.

Одна из областей применения керамики из стабилизированного оксида циркония – это твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В настоящий момент ТОТЭ, в основном, выполняются на основе трубчатых или планарных топливных ячеек. В тоже время можно полагать, что увеличение мощности ТОТЭ потребует увеличение рабочей площади элементов. В литературе описано несколько идей [3,4] более сложной «гофрированной» формы ТОТЭ. Получение элементов такой формы может оказаться затруднительным традиционными методами формования, а для исследований по оптимизации формы трехмерная печать является практически незаменимым подходом. Аддитивные технологии уже находят свое применение в ТОТЭ, так недавно было показано [5], что методом послойного нанесения густых суспензий различного состава можно сформировать полноценный микротрубчатый топливный элемент.

В настоящей работе модельные порошки стабилизированного оксида циркония составов Zr_{0,96}Y_{0,04}O_{1,98} и Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96} были получены методом соосаждения из водных растворов оксихлорида циркония и нитрата иттрия, последующей термообработкой и измельчением в шаровой и бисерной мельнице в среде изопропилового спирта. Преимущество настоящего метода заключается в относительной простоте реализации и большом выходе целевого продукта. Проведен комплексный анализ характеристик полученных порошков методами рентгенофазового анализа, ИК – спектроскопии, электронной микроскопии и термогравиметрии. Были проведены измерения удельной поверхности порошков методом капиллярная сорбции азота (BET), построено распределение частиц по размерам методом лазерной дифракции, определена насыпная плотность порошков, и их влажность. Путем варьирования условий синтеза была получена линейка образцов с различными характеристиками (см. таблицу 1).

Индекс образца	S _{уд.} (м²/г)	d ₅₀ (мкм)	D _{окр} (нм)	ρ (г/см³)
ZrO ₂ -I	40,6	1,02	15	1,07
ZrO ₂ -II	20,0	0,89	25	1,19
ZrO ₂ -III	12,0	0,78	35	1,31
ZrO ₂ -IV	6,0	-	125	1,60

Таблица 1. Характеристики модельных порошков стабилизированного оксида циркония.

S_{уд.} удельная поверхность по BET; d₅₀ медианный размер агрегатов; D_{окр} размер кристаллита; ρ насыпная плотность по ГОСТ 25279-93.



Динамическая вязкость композиций на основе 1,6-гександиол диакрилата (HDDA) и нанопорошков стабилизированного оксида циркония различной микроструктуры.

В нашей работе в качестве органической основы мы брали 1,6-гександиол диакрилат (HDDA, Aldrich). HDDA представляет собой низковязкий (9 мПа*с) гидрофобный мономер с низкой летучестью и высокой скоростью отверждения. В качестве поверхностно активных добавок использовали Triton X-100 и BYK W969, в качестве УФ-фотоинициатора Irgacure 2100 (BASF). Композицию получали путем постепенного добавления порошка небольшими порциями в мономер при перемешивании на магнитной мешалке в течение 8 часов.

Динамическую вязкость измеряли с помощью реометра MCR 52 (Anton Paar) по схеме плоскостьплоскость с использованием диска 25 мм и толщиной слоя суспензии 0,2 мм. Типичные результаты измерения вязкости представлены на Рисунке 1. Удельное отношение ПАВ к S_{уд.} порошка постоянное для всех представленных составов. Можно ясно видеть, что вязкость композиции падает при уменьшении удельной поверхности порошка, даже при небольшом росте наполнения (с 19 до 22 об%¹).

Полимеризацию композиций HDDA / ZrO₂ проверяли портативной УФ-лампой (36 Вт) с длиной волны 365 нм. Выжигание органической связки из композита проводили на воздухе в муфельной печи при температуре 800 градусов со скоростью нагрева 1-2 °C/мин. Затем керамику спекали при температуре 1400-1600 °C в течение 2 часов. Микроструктуру полученного поверхности и скола композита и керамики изучали с помощью оптического и электронного микроскопа. Согласно микроскопии была получена плотная керамика с единичными дефектами и средним размером зерна 0,5 - 1,5 мкм.

Для исследования использовалось оборудование ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА. Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.625.21.0040 от 29 сентября 2016 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0040.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mitteramskogler G., Gmeiner R., Felzmann R., Gruber S., Hofstetter C., Stampfl J., Ebert J., Wachter W.,

¹ Для композиции на основе HDDA наполнение порошком оксида циркония в ~20 об% соответствует ~60 вес.%.

Laubersheimer J., *Addit. Manuf.* 2014, 1, 110-118.

- Dosovitskiy G.A., Karpyuk P.V., Evdokimov P.V., Kuznetsova D.E., Mechinsky V.A., Borisevich A.E., Fedorov A.A., Putlayev V.I., Dosovitskiy A.E., Korjik M.V. *CrystEngComm*, 2017.
- 3. Патент РФ № 2422951, Липилин А.С.
- 4. Патент РФ № 2310952, Панарин С.Н., Липилин А.С., Хрустов В.Р., Никонов А.В., Иванов В.В., Спирин А.В.
- 5. Huang W., Finnerty C., Sharp R., Wang K., Balili B., Adv. Mater. Technol., 2017, 1600258.

СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ BN-SI₃N₄ PROPERTIES OF SINTERED MATERIALS IN THE BN-SI₃N₄ SYSTEM

Тарабанов Р.В.¹, Перевислов С.Н.¹, В.С. Слабов В.С.²

Tarabanov R.V.¹, Perevislov S.N.¹, Slabov V.S.²

1 - Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет)

2 - Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

tarabanovrv@gmail.com

Аннотация. Свободным жидкофазным спеканием получены материалы на основе Si₃N₄-BN, в качестве спекающей добавки использовали 20 об. % YAG. При повышении содержания BN, плотность материала уменьшается из-за низкой диффузионной активности частиц BN. Нитрид бора турбостратной структуры обладает повышенной степенью аморфности, благодаря чему удается наиболее полно консолидировать материалы, что позволяет достичь наивысшей прочности при изгибе – $\sigma_{изг}$ = 161,4 МПа. Химическая стойкость полученных материалов к воздействию кислот высокая (≥97 %) и повышается в ряду H₂SO₄→HCl→HNO₃. Стойкость к воздействию 48 % HF более низкая.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, турбостратный нитрид бора, физико-механические свойства, коррозионная стойкость.

Annotation. Liquid-phase sintering was used to obtain materials based on Si3N4-BN, were used as the sintering additive 20 vol.% YAG. As the BN content increases, the density of the material decreases because of the low diffusion activity of the BN particles. The boron nitride of the turbostratic structure has an increased degree of amorphicity, so that it is possible to consolidate the materials most fully, which makes it possible to achieve the highest bending strength - σ_{st} = 161,4 MPa. The chemical resistance of the resulting materials to acids is high (more than 97%) and increases in the series H₂SO₄ \rightarrow HCl \rightarrow HNO₃. Resistance to 48% HF is lower.

Key words: hexagonal boron nitride, turbostratic structure boron nitride, physical and mechanical properties, corrosion resistance.

Нитрид бора является одним из ведущих материалов, используемых для получения композиционных изделий (наряду с SiC, Si₃N₄, AlN, B₄C) огнеупорной промышленности. Слоистая структура гексагонального нитрида бора, ковалентный тип кристаллической связи и способность не смачиваться большинством металлов и оксидов ограничивают методы получения плотной керамики на его основе. Нитрид бора (BN) обладает ценным набором свойств, таких как стойкость к термоудару, высокое электоросопротивление (10¹²-10¹⁴ Ом⋅см), нетоксичность, обрабатываемость стальными режущими инструментами, несмачиваемость расплавами свинца, алюминия, меди, кадмия, железа, сурьмы, висмута, кремния, германия, серебра, цинка, марганца, галлия, мышьяка, кобальта, никеля, солей, стекол. Инертен к большинству химических соединений.

Гексагональный нитрид бора (h-BN) применяется в электронной промышленности, прежде всего, как

электроизоляционный и диэлектрический материал при работе в широком температурном интервале в высокочастотном диапазоне. Нитрид бора перспективен как инертный материал для тиглей при плавлении высокочистых веществ, для диэлектрических подложек микросхем, керамических деталей плазменных аппаратов, диэлектрических окон мощных СВЧ-энергий, керамических элементов лампы бегущей волны, может быть использован как огнеупорный материал для высокотемпературных печей при работе в инертной среде и вакууме до 2200 °C. По триботехническим свойствам BN превосходит все известные марки металлов и керамики в высокотемпературной области, поэтому одним из перспективных направлений его применения являются высокотемпературные истираемые подшипники и надроторные уплотнения.

Материалы на основе h-BN или композиции BN-Si₃N₄ производят в промышленном масштабе методом горячего прессования. В работе получены керамические материалы на основе системы BN-Si₃N₄ методом свободного жидкофазного спекания, определены их механические и коррозионные свойства. Для достижения поставленной цели использовали порошки h-BN и турбостратного нитрида бора (t-BN) в количестве 20–30 об. %, нитрид кремния в количестве 50–60 об. % и порошок алюмоиттриевого граната (YAG) (таблица 1). Образцы спекали при температуре 1780 °C в среде N₂ с выдержкой 2 и 3 часа.

Микроструктура композиционного материала на основе BN-Si₃N₄ характеризуется наличием пластинчатых зерен BN и вытянутых зерен Si₃N₄ (Рис. 1,а). На каждой частице Si₃N₄ при взаимодействии ее с оксидами на основе Al₂O3 в процессе спекания образуется слой SiAlON толщиной 10−15 нм, который соответствует составу Si₄Al₂O2N6. В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода в структуре композиционного материала присутствуют вытянутые зерна β -Si₃N₄ (Рис. 1,а), повышающие уровень механических свойств. Размер зерен β-Si₃N₄ определяется временем высокотемпературного спекания и при 3 час. выдержке достигает в длину 3–5 мкм. Более активный порошок t-BN способствует формированию наиболее плотных материалов при спекании (таблица 1). Анализ микроструктур разных составов показывает, что зерна Si₃N₄ не контактируют друг с другом (рисунки 1) даже при высоком содержании Si₃N₄ в исходном составе материала. Повышенная доля аморфной фазы t-BN способствует контактному спеканию с зернами Si₃N₄, благодаря присутствующему на поверхности зерен слоя SiO₂. Степень аморфности материала увеличивается при повышении содержания в исходном составе количества t-BN и Si₃N₄. Такие материалы достигают высоких значений прочности при поперечном изгибе ($\sigma_{\rm изг}$ = 161,4 МПа). В плотной матрице материала, при введении 20 об.% оксидов, наблюдаются крупные поры, размером 10–20 мкм (Рис. 1,6), в которых кристаллизуются из оксидного расплава мелкие (размером 3–5 мкм) зерна β-Si₃N₄ (Рис. 1,в). Увеличение количества t-BN до 30 об. % приводит к более высокой пористости (15,5 об. %) меньшего размера. Малая консолидация материалов, содержащих частицы h-BN (Рис. 2), связана с низкой аморфностью порошка нитрида бора, что ухудшает смачивание оксидным расплавом частиц h-BN и препятствует процессу активного уплотнения при жидкофазном спекании. Микроструктуры материалов, представленные пластинчатыми зернами h-BN (Рис. 2), слабо связаны зернами Si₃N₄, что определяет их низкий уровень прочности при изгибе (таблица 1). Разрушение композиционных материалов носит смешанный характер. Область материала, включающая зерна размером менее 1 мкм разрушаются интеркристаллитно, а содержащая крупные зерна – транскристаллитно.



451

Рис. 1 – Микроструктура материалов с добавлением t-BN



Рис. 2 – Микроструктура материалов с добавлением h-BN

С повышение содержания нитрида бора усадка материала уменьшается, что сопровождается низкой плотностью ($\rho = 1,91$ г/см³) и высокой объемной пористостью ($\Pi = 39,3$ об. %). Введение 30 об. % t-BN способствует повышению усадки материала и снижению пористости до 15,5 об. % (таблица 1). Пластинчатая форма частиц нитрида бора препятствует консолидации материала. Уменьшая концентрацию исходного порошка BN до 20 об. % можно снизить пористость и получить более плотные материалы. Снижая количество h-BN до 20 об. % в 3 раза повышается усадка материала до 9,5 %, что положительно влияет на свойства: $\rho = 2,43$ г/см³; $\Pi = 25,2$ об. %. Турбостратная структура нитрида бора способствует наибольшей консолидации материала, максимальная плотность ($\rho = 2,78$ г/см³) наблюдается у материала 20 об.% t-BN+60 об.% Si₃N₄+20 об.% YAG (таблица 1).

Концентрация компонентов, об. %		Выд- Усадка	Плотность	Пористо сть	Модуль	Прочность			
h-BN	t-BN	Si ₃ N ₄	YAG	ка, ч	У±0,1, %	р∸0,02, г/см³	П±0,2, об. %	упругости E _{ynp} ±2, ГПа	о _{изг} ∸2, МПа
20	-	60	20	2	9,5	2,43	25,2	37,4	52,6
30	-	50	20	Z	3,4	1,91	39,3	25,4	29,3
-	20	60	20	z	9,7	2,78	14,5	39,5	84,2
-	30	50	20	5	7,4	2,66	15,5	94,0	161,4

Таблица 1 – Физико-механические свойства спеченных материалов системы Si₃N₄-BN-YAG

Материалы имеющие высокую плотность и низкую пористость обладают высоким уровнем модуля упругости. Пористость негативно влияет на E_{ynp} и σ_{изг}, при уменьшении плотности (повышении содержания BN) уровень свойств снижается: E_{ynp} = 25,4 ГПа и σ_{изг} = 29,3 МПа (таблица 1). Полученные свойства уступают уровню свойств горячепрессованных материалов на основе Si₃N₄-BN с оксидной спекающей связкой, но в 2 раза по уровню механических свойств превосходят горячепрессованные материалы системы BN-MeO.

Химическая инертность чистых BN и Si₃N₄, отсутствие химического взаимодействия между ними, присутствие в составе межзеренной фазы силиката иттрия позволяет предположить высокую химическую устойчивость композиционного материала. Именно эти факторы определяют скорость и характер процесса

коррозии.

Жидкостная коррозия керамических материалов в большинстве случаев носит характер химического взаимодействия, которое сводится к реакции между средой и керамическим материалом с образованием новых соединений, твердых растворов и др. Коррозионная стойкость материалов зависит от способа приготовления, определяющего их плотность. С понижением плотности материала его стойкость уменьшается.

Исходя из оценки кислотоустойчивости стойкость материалов в разбавленных кислотах выше чем в концентрированных и уменьшается в ряду HNO₃—>HCl—>H₂SO₄. Полное растворение нитридов бора и кремния наблюдается при взаимодействии с концентрированной 94 % HF или разбавленной 48 % HF при длительном воздействии.

Сравнительный анализ коррозионной стойкости горячепрессованных материалов на основе Si₃N₄, BN и композиционного материала Si₃N₄-BN показал близкие значения кислотоустойчивости с полученными в работе значениями для состава 20 об.% t-BN + 60 об.% Si₃N₄ + 20 об.% YAG.

Полученные результаты испытаний коррозионной стойкости показывают перспективность применения материалов на основе Si₃N₄-BN, полученных свободным спеканием, в качестве изделий, имеющих длительный ресурс эксплуатации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 17-03-00863.

HOBЫЕ ГАЛОГЕН-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕРОВСКИТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ NOVEL HALOGEN-SUBSTITUTED PEROVSKITES AS PERSPECTIVE ELECTROLYTIC MATERIALS FOR MEDIUM-TEMPERATURE FUEL CELLS

Тарасова Н.А.

Tarasova N.A.

Россия, г. Екатеринбург, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Natalia.Tarasova@urfu.ru

Настоящая работа посвящена исследованию нового типа протонных электролитов галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов. Фтор- и хлорзамещенные ниобаты бариякальция были получены методом твердофазного синтеза, однофазность образцов доказана методом рентгеновской дифракции. Установлено, что исследуемые фазы способны к диссоциативному поглощениию паров воды из газовой фазы. Проведены измерения электропроводности в условиях варьирования T - pO₂ pH₂O.

In the present work the novel type of protonic electrolytes - halogen-doped oxygen-deficient solid oxides have been investigated. The fluorine and chlorine-substituted barium-calcium niobates were synthesized by solid state method and was proved by powder X-ray diffraction. The studied phase was found to be able to incorporate water from the gas phase. The conductivity was measured at T, pO_2 and pH_2O variation.

Одним из важных направлений развития современного материаловедения является получение и изучение материалов, пригодных для использования в реальных электрохимических устройствах. В области разработок твердооксидных топливных элементов одна из основных проблем состоит в подборе технологичного и недорогого электролитического материала с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы. В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных топливных элементов (200-500°С). Перспективными проводниками для этого температурного диапазона являются протонные электролиты на основе сложных оксидов. Область средних температур является наиболее оптимальной с точки зрения энергетических затрат, скорости электродных процессов на трехфазных границах и меньшего отравления катализаторов.

Традиционными объектами исследования протонного транспорта являются цераты и цирконаты щелочноземельных металлов, в которых вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта. Однако лучшие по величине проводимости сложнооксидные протонные проводники - допированные цераты бария/стронция, деградируют в атмосфере диоксида углерода и воды. Именно эта проблема – конкуренция между высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью, не позволяет создать на основе сложнооксидных протонных проводников долговременно работающее электрохимическое устройство. Поэтому ведется активный материаловедческий поиск новых протонных электролитов, сочетающих высокую проводимость с химической и термической устойчивостью.

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод катионного допирования. Однако развитие методов анионного допирования может стать альтернативой для модификации структуры и получения новых материалов с улучшенными свойствами. В литературе было показано, что введение второго подвижного аниона в кислородную подрешетку сложных оксидов с перовскитоподобной структурой является перспективным методом для оптимизации транспортных свойств. Кроме того, установлено, что Cl--замещение в кислородной подрешетке позволяет улучшить химическую стабильность электролитов на основе церата бария.

В настоящем работе осуществлено исследование новых типов протонных электролитов – кислороддефицитных сложных оксигалогенидов. В работе методом твердофазного синтеза получены новые фтор- и хлор-замещённые перовскиты на основе ниобата бария-кальция и проведена их рентгенографическая аттестация. Способность поглощения воды из газовой фазы подтверждена термогравиметрическими исследованиями. Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T, pO₂, pH₂O).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-33-60018

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ

ENERGY EFFICIENT FOAM GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS BASED ON NATURAL SILICA RAW MATERIALS

Ткаченко¹ А.В., Клименко² Н.Н., Делицын² Л.М.

Tkachenko¹ A.V., Klimenko² N.N., Delitsyn² L.M.

1 - Россия, г. Москва, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»

2 - Россия, г. Москва, ФГБУН «ОИВТ РАН», klimenko.muctr@gmail.com

В работе рассмотрены условия синтеза пеностеклокристаллических материалов на основе природного кремнеземистого сырья. Проведена аттестация выбранного природного кремнеземсодержащего сырья: диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области и трепел Мальцевского месторождения Московской области. Установлена возможность синтеза на основе природного сырья пеностеклокристаллических материалов, не уступающих по свойствам пеностеклу. Исследовано влияние содержания Na₂O и температуры термообработки на процесс вспенивания.

The conditions of synthesis of foam glass-crystalline materials based on natural silica raw materials are considered. Attestation of the selected natural silica-containing raw materials was carried out: the diatomite of

the Inzenskiy field of the Ulyanovskaya region and the trembling of the Maltsevskiy field of the Moscow region. The possibility of synthesizing foam glass-crystalline materials based on natural raw materials that are not inferior in properties to foam glass is established. The effect of Na₂O content and heat treatment temperature on the foaming process was studied.

Задачи энергосбережения и повышения энергоэффективности в строительном и промышленном секторах имеют общенациональный приоритет на государственном уровне. Наиболее эффективный путь решения проблемы энергосбережения – это использование высокоэффективных теплоизоляционных материалов. К современным теплоизоляционным материалам предъявляется набор требований, касающихся не только их теплофизических и механических характеристик, но и пожаробезопасности, экологической и экономической эффективности. На сегодняшний день наиболее долговечным и безопасным изоляционным материалом является пеностекло. Однако его производство и применение в РФ затруднено вследствие сложности и энергозатратности производства, отсутствия достаточного количества стеклобоя на рынке. Поэтому актуальной задачей является разработка пеноматериалов, аналогичных или превосходящих по свойствам пеностекло, на основе более доступного, недефицитного природного сырья и снижение энергоемкости технологии.

Повышенный интерес для производства вспененных материалов представляют тонкодисперсные кремнезёмсодержащие сырьевые материалы, частично или полностью аморфизованные. Наиболее перспективными природными материалами, удовлетворяющими указанным критериям, являются опаловые породы, такие как опока, трепел, диатомит.

Целью данного исследования являлась аттестация выбранного кремнеземсодержащего сырья природного и техногенного происхождения; определение возможностей его применения в качестве альтернативной замены стеклобою для синтеза энергоэффективных пеностеклокристаллических материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы природного происхождения: диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области, трепел Мальцевского месторождения Московской области. Исследован их гранулометрический, фазовый и химический состав, морфология поверхности частиц. Гранулометрический состав диатомита находится в диапазоне 0,5 – 400 мкм, при этом 95 % частиц имеют размер менее 200 мкм. Большим преимуществом является повышенная удельная площадь поверхности диатомита вследствие высокой внутренней пористости частиц. По данным электронной микроскопии диатомит представлен в основном панцирями и створками диатомовых водорослей, а также радиоляриями и спикулами губок, размеры которых изменяются в широких пределах: от 30 – 40 до 100 - 150 мкм.

Фазовый состав горных пород представлен в основном аморфной фазой - опаловыми формами кремнезема, что в совокупности с высокой дисперсностью позволяет предположить возможность снижения температуры синтеза пеноматериалов на их основе. Кристаллическая составляющая представлена кварцем (карточка № 86-1629, каталог JCPDS).

На термограммах, полученых с использованием дифференциальной-сканирующей калориметрии, присутствуют два эндоэффекта до 1000 °C. Первый эндоэффект с максимумом 573°C соответствует полиморфному превращение присутствующего в диатомите кварца, а при 867 °C α-кварц переходит в αтридимит. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о плавном непрерывном удалении адсорбированной, капиллярно-конденсированной в микропорах аморфного кремнезема и химически связанной воды, причем основная вода удаляется до 400-500 °C.

Трепел Мальцевского месторождения представлен крупными (2-8 мм) агрегатами частиц, которые легко разбиваются. По данным лазерной гранулометрии установлено, что размеры отдельных частиц составляют 0,5 - 5 мкм. Данные СЭМ подтверждают, что трепел сложен в основной своей массе мельчайшими бесструктурными частицами опала и кристобалита (рис. 2). По внешнему виду они напоминают диатомиты, но не обладают такой же микропористой структурой. По данным рентгенофазового анализа аморфная фаза трепела представлена опалом, а кристаллическая фаза представлена кварцем (карточка № 86-1629, каталог JCPDS) и кристобалитом (карточка № 76-0941, каталог JCPDS). Наличие кристаллического кварца подтверждает эндоэффект при 572 °С на термограмме, соответствующий полиморфному переходу.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что выбранные сырьевые материалы полностью удовлетворяют сформулированным требованиям по дисперсности, химическому и фазовому составу, а также распространенности, предъявляемым к сырью для получения пеностеклокристаллических материалов.

стеклобоя Ha основе исследованных сырьевых материалов синтезирован И ряд пеностеклокристаллических материалов с последовательной заменой стеклобоя на природный кремнеземсодержащий компонент в следующих соотношениях стеклобой/природный материал: 100/0; 90/10; 75/25; 50/50; 0/100. Подобран режим термообработки: температура выдержки 850°С, время выдержки 30 мин, скорость нагрева 5 град/мин. По результатам эксперимента следует отметить, что шихты на основе трепела вспениваются лучше, чем на основе диатомита (коэффициент вспенивания образцов до 11).

В качестве газообразователя использовали сажу и карбид кремния. По результатам экспериментов рекомендуется использовать карбид кремния, так как при температурах 850°С и выше происходит выгорание сажи и, как следствие, отсутствует вспенивание материалов.

В составы, содержащие 75 и менее процентов стеклобоя для снижения температуры синтеза была добавлена сода в количестве, эквивалентном 15 мас.% Na₂O, что соответствует содержанию оксида натрия в тарном стекле. Установлено, что при отсутствии соды в составе шихты, и снижении содержании стеклобоя до 50 мас.%, процесс вспенивания начинается при температурах выше 1100°С, при этом структура пор не удовлетворяет требованиям по размеру и однородности, предъявляемым к пеноматериалам. Увеличение содержания Na₂O в химическом составе шихты до 15 мас.% позволяет снизить температуру синтеза до 850°С и благоприятно сказывается на однородности поровой структуры ПСКМ.

Морфологию пеностеклокристаллических материалов, однородность поровой структуры оценивали визуально и с помощью СЭМ (табл. 1). Размеры пор колеблются в большом интервале значений от 200 до 1700 мкм, при этом толщина перегородок от 40 до 200 мкм, перегородки пористые, размер пор в перегородках 2-75 мкм. При замене стеклобоя на природные сырьевые материалы наблюдается тенденция к увеличению размера пор.

Состав материал а	Внешний вид образца	Поровое пространство (увеличение x45)	Перегородка (увеличение x200)	Поверхность поры (увеличение x13000)
100 % стеклобой				
75/25 стеклобой / диатомит				55 24V 10515mm 5323 x13,500 (µm, → m, 50,00 (10 m)

Таблица 1. Морфология ПСКМ на основе природного кремнеземистого сырья.



Определены основные свойства синтезированных пеноматериалов: плотность, пористость водопоглощение и прочность при сжатии (табл. 2). ПСКМ, содержащие до 25 % природных кремнеземсодержащих материалов превосходят по свойствам пеностекло.

Соотношение			Воло поглошацио	Прочность		
стеклобой/природный	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	водо-поглощение, ∞	при сжатии,		
материал			70	МПа		
100/0	320±5	87±1	3,5±0,5	—		
Материалы на основе диатомита						
90/10	230±5	91±1	3±0,5	1,8±0,1		
75/25	220±5	91±1	5±0,5	0,9±0,1		
Материалы на основе трепела						
90/10	202±5	92±1	4,5±0,5	1,2±0,1		
75/25	170±5	93±1	6±0,5	0,8±0,1		
50/50	830±5	67±1	33±0,5	—		
0/100	190±5	92±1	8±0,5	0,3±0,1		

Таблица 2. Свойства ПСКМ на основе природного кремнеземистого сырья.

Таким образом, установлена возможность замены стеклобоя на недорогие и доступные природные кремнеземистые материалы. Рекомендуемый компонентный состав шихты для получения ПСКМ: стеклобой – 75-90%, диатомит (трепел) – 10-25%, сода – до 7,6%, SiC – 1 %. Режим синтеза: нагрев до 850°С со скоростью 5 град/мин, выдержка 30 мин, инерционное охлаждение.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ. RESEARCH THE SINTERING PROCESSES DETERMINING FACTORS OF LOW-TEMPERATURE CERAMICS.

Товпинец А.О., Лейцин В.Н., Дмитриева М.А.

Tovpinets A.O., Leitsin V.N., Dmitrieva M.A.

Россия, Калининград, Балтийский федеральный университет им.И.Канта, tovpinets_a@mail.ru, leitsin@mail.ru, admitrieva@kantiana.ru

Работа посвящена исследованию влияния характеристик исходных компонентов смеси на формирование структуры низкотемпературной керамики в процессе спекания. Полученные результаты показали, что уточнение структуры исходных компактов, получаемых после термодеструкции полимерного связующего позволяет оценивать концентрации образовавшихся пор и тугоплавкого остатка в спеченной керамике. Учет структуры тугоплавкого продукта термодеструкции позволяет уточнить прогноз термических напряжений в матрице спекаемой керамики. Представленные результаты могут служить основой для оптимизации процессов спекания низкотемпературных композиционных материалов.

The work is devoted to study the influence of the initial mixture components characteristics on the structure formation of low-temperature ceramics in the process of sintering. The results showed that the refinement of the initial compacts structure obtained after the thermal destruction of the polymer binder allows to estimate the concentrations of formed pores and the refractory residue in the sintered ceramic. Taking into account the structure of the refractory thermodestruction product allows to specify the forecast the prediction of thermal stresses in the matrix of the sintered ceramics. The presented results can serve as a basis for optimization of low-temperature composite materials sintering processes.

Исследования технологических режимов синтеза низкотемпературных магнитных композиционных материалов, образованных в процессе послойного спекания из смесей порошков различных компонентов, проведено с использованием развитого подхода компьютерного моделирования низкотемпературных композиционных материалов с учетом реологических процессов в порошковых телах, концентрационной и фракционной неоднородности исходной смеси [1]. Модельная структура исходного компакта отображает общую неоднородность концентраций и размеров порошковых компонентов и пор. Использованный подход объединяет идеологию и инструменты физики твердого тела и микромеханики сред со структурой [2].

Модельный состав полидисперсной смеси тугоплавких компонентов в каждом микрообъеме представляется значениями размеров частиц отдельных фракций, а также объемными долями каждой фракции в полидисперсной смеси тугоплавких компонентов. Считается, что ультрамикрогетерогенные фракции тугоплавких компонентов исходной смеси присоединяются к дисперсионной среде, формируя и модифицируя её характеристики. В зависимости от характера дискретного модельного распределения фракций, прогноз возможности формирования каркаса тугоплавких частиц на макро-, мезо- или миниуровнях определяет прогноз минимальной пористости спеченного тела в соответствии с условиями достижения механического контакта частиц рассматриваемой фракции. Проведенными исследованиями показано, что использование в составе исходной смеси тугоплавких компонентов с полимодальным распределением частиц по размерам позволяет получать низкопористые низкотемпературные композиты [1].

Численное моделирование основывается на адаптированной схеме компьютерного моделирования [3]. Численно решается связанная задача тепло- и массопереноса, спекания дисперсной системы с учетом возможных фазовых переходов, процессов термодеструкции отдельных компонентов, изменения фазового и концентрационного состояния на всех технологических этапах спекания. В микрообъемах модельного тела, образованных в процессе дискретизации расчетной области, все характеристики среды рассматриваются как эффективные с учетом локальных концентраций и параметров состояния. В каждый момент времени для каждого микрообъема все параметры моделируемой среды уточняются итерационно.

Модельное тело представляется в виде периодической структуры представительных объемов - ячеек периодичности, характеризующих концентрационную и фракционную неоднородность исходных компонентов и пористости. Считается, что кинетика процесса деструкции определяется интенсивностью подвода тепла.

Для слоя исходных дисперсных компонентов, консолидированных связующим, численно решается задача теплопереноса со стоками тепла, характеризующими затраты на термодеструкцию связующего. Задаются значения пороговой температуры и удельной работы термодеструкции.

Термодеструкция связующего проходит с образованием газофазных продуктов распада и

458

кристаллического остатка [4]. Это приводит к образованию добавочной пористости исходной дисперсии и увеличению числа твердых компонентов в исходном компакте.

Развитый подход позволяет проводить уточняющие оценки структуры и распределений концентраций компонентов по толщине исходного компакта.

Неоднородный по концентрации твердофазный тугоплавкий кристаллический остаток термодеструкции связующего может привести к появлению неоднородных термических остаточных напряжений в матрице спеченного композиционного материала, вызванных разностью коэффициентов термического расширения.

С позиций термоупругости для оценки остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики можно получить выражение:

$$\sigma_T = \int_{T_0}^{T_p} K_{glass}(T) \left[\frac{\beta_{glass}(T)C_{glass} - \beta_{ceramics}(T)C_{ceramics}}{C_{glass} + C_{ceramics}} + \frac{\beta_{glass}(T)C_{glass} - \beta_{SiO2}(T)C_{SiO2}}{C_{glass} + C_{SiO2}} \right] dT,$$

где *K*_{glass}(*T*) – температурная зависимость упругого объемного модуля стекла; β_{glass}(*T*), β_{ceramics}(*T*), β_{si02}(*T*) – температурные зависимости коэффициентов термического объемного расширения матрицы и дисперсных тугоплавких компонентов; *C*_{glass}, *C*_{ceramics}, *C*_{Si02} – объемные концентрации матрицы и дисперсных тугоплавких компонентов.

Результаты вычислительных экспериментов по оценке термических остаточных напряжений в матрице низкотемпературной керамики показали, что для различных составов исходных компонентов возможно появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Vladimir N. Leytsin, Mariya A. Dmitrieva, Alexandr O. Tovpinets, Ivan V. Ivonin, and Sergey V. Ponomarev. // AIP Conference Proceedings 1783, 020132 (2016).
- Vladimir N. Leitsin, Maria A. Dmitrieva, Tatiana V. Kolmakova Governing Factors of Physical and Chemical Behavior of Reactive Powder Materials // Powder Metallurgy Research Trends / Editors Lotte J. Smit and Julia H.VanDijk. Nova Science Publishers, Inc. NY, 2008
- 3. Leitsin V.N., Dmitrieva M.A., Kolmakova T.V., Kobral' I.V.Computer simulation of physicochemical processes in reactive powder materials//Russian Physics Journal. 2006. T. 49. № 11. C. 1198-1203.
- Харитонов Н.П., Островкий Н.Н. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л., «Наука», 1982. 208 с.

ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ФЕРРИТЫ М-ТИПА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ SUBSTITUTED HEXAGONAL M-TYPE FERRITES AS PERSPECTIVE MULTIFFEROIC MATERIALS

Труханов А.В. ^{*1,2}, Труханов С.В. ^{1,2}, Панина Л.В. ², Костишин В.Г. ², Турченко В.А ³, Труханова Е.Л. ^{1,2} Trukhanov A.V. ¹², Trukhanov S.V. ¹², Panina L.V. ², Kostishyn V.G. ², Turchenko V.A. ³, Trukhanova E.L. ¹² *1-Республика Беларусь, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», *truhanov86@mail.ru 2-Российская Федерация, НИТУ МИСиС, 3-Российская Федерация, ОИЯИ*

Выполнены прецизионные исследования кристаллической и магнитной структуры замещенных гексаферритов бария М-типа BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (0.1 ≤ x ≤ 1.2) методом дифракции нейтронов. Исследованы электрическая поляризация и намагниченность, а также магнитоэлектрический эффект рассматриваемых

составов в электрическом до 110 кВ/м и магнитном до 14 Тл полях при комнатной температуре. Обнаружено наличие спонтанной поляризации и сильной взаимосвязи диэлектрической и магнитной подсистем при комнатной температуре. Прецизионные структурные исследования позволили установить причину и механизм возникновения спонтанной поляризации в Al-замещенных гексаферритах бария М-типа.

Precise studies of the crystalline and magnetic structure of substituted M-type barium hexaferrites $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (0.1 $\leq x \leq 1.2$) by neutron diffraction have been performed. The electric polarization and magnetization as well as the magnetoelectric effect of the compositions in question are studied in electrical compositions up to 110 kV/m and magnetic fields up to 14T fields at room temperature. The presence of spontaneous polarization and a strong interrelation between the dielectric and magnetic subsystems at room temperature is revealed. Precision structural studies have made it possible to establish the cause and mechanism of the onset of spontaneous polarization in Al-substituted barium hexaferrites of the M type.

До недавнего времени феррит бария с гексагональной структурой магнетоплюмбита (М-тип) BaFe₁₂O₁₉ широко использовался только в качестве постоянных магнитов [1] и в магнитных носителях записи информации высокой плотности с перпендикулярным намагничиванием [2]. Однако в последнее время гексаферрит бария М-типа получает свое новое, третье по счету, рождение как мультиферроик – материал, проявляющий существенную взаимосвязь магнитных и диэлектрических свойств [3, 4]. Гексаферриты обладают довольно сложной кристаллической структурой, которая представляется в виде некоторой последовательности шпинельных и гексагональных блоков чередующихся вдоль оси с и содержащих довольно большое число катионов железа [6]. Среди большого числа типов гексаферритов с различными кристаллическими структурами простейшим является М-тип. Модель магнитной структуры бариевых гексаферритов М-типа, предложенная Гортером [7], предполагает, что для одной формульной единицы магнитоактивные катионы Fe³⁺ расположены в 5-и неэквивалентных кристаллографических позициях, которые имеют октаэдрическое (Fe1 – 2a, Fe4 – 4fv и Fe5 – 12k), пентаэдрическое (бипирамидальное) (Fe2 – 2b) и тетраэдрическое (Fe3 – 4f_{IV}) кислородное окружение. Ниже температуры Кюри 740 К [1] 12 катионов Fe³⁺ образующие 5 магнитных подрешеток упорядочиваются антипараллельно (1*Fe1↑, 2*Fe2↓, 1*Fe3↑, 2*Fe4↓, 6*Fe5↑) и при 0 К дают суммарный магнитный момент равный 20 µв на одну формульную единицу [8]. Впервые спонтанная поляризация в исходном поликристаллическом ВаFe₁₂O₁₉ при комнатной температуре была зафиксирована недавно в работе [4] и более интенсивные мультиферроидные свойства чуть позже в образцах полученных по модифицированной керамической технологии в работах [9, 10]. Еще раньше магнитоэлектрический эффект, хотя и более слабый, при комнатной температуре был обнаружен в Scзамещенных монокристаллах BaFe_{12-x}Sc_xMq_δO₁₉ (x = 1.6, 1.7; δ = 0.05) [3] и (x = 1.3-1.7; δ = 0) [11]. Хотя замещенные и исходные образцы имеют почти идентичные химический состав и кристаллическую структуру, наличие спонтанной поляризации было интерпретировано для них по-разному. Обе группы гексаферритов относятся к мультиферроикам II-типа, т.е. зарядовое упорядочение ионов О²⁻ и Fe³⁺ является следствием существования магнитного упорядочения [12]. И если для замещенных гексаферритов поляризация объясняется спонтанным переходом из коллинеарной ферримагнитной одноосной фазы в конусную структуру при понижении температуры [3, 11], то для исходных образцов такое объяснение невозможно. Для последних объяснение найдено в искажении кислородного октаэдра [4, 9, 10], однако подробной структурной информации не приведено.

Поликристаллические образцы твердых растворов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ были получены методом твердофазных реакций из оксидов Fe₂O₃, Al₂O₃, и карбоната BaCO₃ (все квалификации OCЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении. Прецизионное исследование кристаллической и магнитной структур было выполнено методом порошковой дифракции нейтронов в широком диапазоне температур от 300 К до 760 К

на Фурье дифрактометре высокого разрешения (ОИЯИ, Дубна). Исследования удельной намагниченности были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевой измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK) при температуре 300 К в полях до 14 Тл. Для проведения измерения удельной намагниченности в постоянном электрическом поле использовались электроды на основе серебряной пасты. В качестве источника тока использовался 'Source Meter Keithley 2400'. Направление электрического поля было перпендикулярно магнитному Е \perp В. Магнитоэлектрический коэффициент рассчитывался по формуле :

 $K_{me} = M_S(0) - M_S(E)/M_S(0)*100 \%$

где M_s(0) – спонтанная намагниченность в нулевом внешнем электрическом поле, M_s(E) - спонтанная намагниченность во внешнем электрическом поле 60 кВ/м.

Синтезированные образцы гексаферрита бария замещенные катионами алюминия BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (0.1 ≤ x ≤ 1.2) представляли собой керамику с плотностью выше 98 % и средним размером кристаллита ~ 1 µм. Для описания кристаллической структуры была использована пространственная группа P6₃/mmc (№194). Высокая разрешающая способность ФДВР позволила выполнить прецизионное уточнение атомной структуры и определение параметров кристаллической решетки. Параметры и объем элементарной ячейки с ростом температуры увеличивались почти линейно. Для образца с x = 0.1 параметр *а* возрастал от 5.889 Å (300 K) до 5.912 Å (730 К). Параметр *с* возрастал от 23.194 Å (300 К) до 23.343 Å (730 К). Объем *V* возрастал от 696.61 Å (300 К) до 706.73 Å (730 К). С возрастанием концентрации катионов алюминия соответствующие параметры несколько уменьшались. Так для образца с x = 0.9 параметр *а* возрастал от 5.881 Å (300 K) до 5.904 Å (730 K). Параметр *с* возрастал от 23.169 Å (300 K) до 23.306 Å (730 K). Объем *V* возрастал от 693.96 Å (300 K) до 703.43 Å (730 К). Такое поведение параметров элементарной ячейки объясняется увеличением энергии теплового колебания катионов для фиксированной концентрации катионов алюминия, а также уменьшением среднего ионного радиуса подрешетки железа с ростом концентрации катионов алюминия. Коэффициенты теплового расширения зависят от направления и составляют $\alpha_a = 5.35 \times 10^{-5}$ K⁻¹ (x = 0.1 и 0.9) и $\alpha_c = 3.47 \times 10^{-4}$ K⁻¹ ¹ (x = 0.1) и α_c = 3.19*10⁻⁴ K⁻¹ (x = 0.9) в интервале 300-730 К. Согласно результатам наших структурных исследований наиболее высокая вероятность расположения замещающих катионов алюминия в октаэдрических кристаллографических позициях Fe5 – 12k. На комнатно-температурных нейтронограммах наблюдалось только увеличение интенсивности существующих ядерных рефлексов и отсутствие дополнительных рефлексов. Такая картина указывает на наличие коллинеарной магнитной структуры при комнатной температуре. Низкие значения величины χ^2 = (1.61-1.92) и других параметров соответствия R_{wp} = (10.92-13.56), R_{exp} = (4.56-8.63), R_{Mag} = (17.31-19.52) указывает на хорошее соответствие расчетной модели и эксперимента. Для рассматриваемых гексаферритов при переходе через $T_{
m c}$ магнитные пики накладываются на структурные. Не смотря на ферримагнитную структуру в данном случае волновой вектор к = [0, 0, 0], что и указывает на совпадение кристаллической и магнитной структур. Интересные особенности можно обнаружить при тщательном анализе изменения ближайших длин связи Fei – Oj (1 ≤ i, j ≤ 5). Для большинства неэквивалентных кристаллографических позиций длины связи между катионами железа и анионами кислорода возрастают с увеличением температуры, что ожидаемо в связи с увеличением энергии теплового колебания ионов. Однако можно выделить ряд характерных особенностей. Так для фиксированного значения уровня замещения x = 0.9 для тетраэдрической позиции 4f_{IV}, пентаэдрической - 2b и октаэдрической - 12k наблюдается уменьшение некоторых длин связи. Причем, если для тетраэдрической позиции 4f_{IV} обе длины связи Fe3 – O2 и Fe3 – O4 уменьшаются с ростом температуры (позиция уплотняется), то для пентаэдрической - 2b и октаэдрической - 12k наблюдается разнонаправленный характер изменения длин связи. Это указывает на нецентросимметричное, полярное, искажение полиэдров. Так для октаэдрической позиции 12k с ростом температуры наблюдается увеличение длин связи Fe5 – O1, Fe5 – O2 и Fe5 – O4, в то время как длина связи Fe5 — О5 уменьшается. При меньшем уровне замещения х = 0.1 число уменьшающихся с ростом температуры

длин связей меньше. Изменения в основном касаются пентаэдрической позиции 2b – Fe2 – O1 и Fe2 – O3. Эти две длины связи меняют тип температурной зависимости на противоположный с ростом уровня замещения. Этот факт указывает на существенное влияние уровня замещения на полярное искажение полиэдров. Таким образом результаты нейтронографических исследований указывают на наличие в структуре замещенных гексаферритов М-типа BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (0.1 ≤ x ≤ 1.2) нецентросимметрично-искаженного, полярного октаэдра вокруг позиции Fe5 - 12k. Этот факт может быть как следствием существования коллинеарной ферримагнитной структуры, так и образования сильной несимметричной ковалентной связи пустыми d-оболочками катиона Al³⁺ с окружающими анионами кислорода. Максимальное значение электрического поля, которого удалось достичь без возникновения электрического пробоя при измерении диэлектрической поляризации, составило 110 кВ/м. В этом поле спонтанная поляризация для образца с x = 0.9 равнялась 5.8 мКл/м². В поле 110 кВ/м спонтанная поляризация для образца с x = 0.1 равнялась 5.1 мКл/м². С возрастанием уровня замещения х от 0.1 до 1.2 величина спонтанной поляризации увеличивалась приблизительно на 10 %. При измерениях магнитных свойств отмечено, что исследуемые образцы характеризуются полем насыщения приблизительно равным 2 Тл. Для образца с х = 0.9 спонтанная намагниченность составила 22.7 эме/г, что соответствует спонтанному атомному магнитному моменту 4.4 μ_в/ф.е. При наложении внешнего электрического поля 60 кВ/м спонтанная намагниченность возрастает примерно на 5 % до 23.9 эме/г (4.8 µ_в/ф.е.). Этот эффект может быть объяснен увеличением степени поляризации локальных спинов Fe³⁺ при добавлении в систему энергии электрического поля. Для образца с x = 0.1 спонтанная намагниченность была больше и составила 52.6 эме/г, что соответствует спонтанному атомному магнитному моменту 10.4 µ_в/ф.е. Во внешнем электрическом поле 60 кВ/м спонтанная намагниченность также возрастает примерно на 4 % до 54.7 эме/г (11.1 µ_в/ф.е.). Объяснить возникновение поляризации в данном случае формированием неколлинеарной магнитной структуры невозможно. Такое объяснение следует искать в зарядовом упорядочении. Идеальный центросимметричный кислородный октаэдр с малым катионом железа в центре характеризуется нулевым вектором поляризации. Нецентросимметричное, полярное, искажение этого октаэдра, возникающее при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода, приводит к появлению ненулевого дипольного электрического момента и, как следствие, к спонтанной поляризации.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ (№ Ф17Д-002) и софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№ К4-2017-041 и К3-2017-028)

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ Y05CA05BACO4xFExO7 CRYSTAL STRUCTURE OF Y05CA05BACO4xFExO7 MATERIALS

Туркин Д.И., Базуев Г.В.

Turkin D.I., Bazuev G.V.

Российская Федерация, ИХТТ УрО РАН, turkin@ihim.uran.ru

Материалы с общей формулой ABaM4O7 (A=Y, Ca, Ln; M=Co, Fe) перспективны для различных приложений электроники ввиду выраженного магнитоэлеткрческого эффекта II – рода. Данное исследование направленно на выявление корреляций между зарядовыми состояниями ионов магнитной подрешетки и кристаллической структурой данных материалов. Синтез образцов проводился методом solution-combustion, кристаллическая структура оценивалась методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Снижение степени окисления ионов кобальта приводит к повышению симметричности структуры. Кристаллоиграфические слои кадоте и trigonal преимущественно заполнены ионами Co²⁺ и Co³⁺/Fe³⁺, соответственно. Допирование

кобальтовой подрешетки железом обеспечивается преимущественно по межслоевым позициям triangular – слоя.

ABaM₄O₇ (A=Y, Ca, Ln; M=Co, Fe) complex oxides, which display type-II magnetoelectric effect, have attracted an intense interest due to potential applications in various applications of microelectronics. This study aims investigate correlations between charge states of transition metal ions and crystal structure of ABaM₄O₇ – oxides. Studied compounds were synthesized by a solution-combustion routine. Crystal structure was investigated by Rietveld method. Decreasing of charge states of cobalt ions leads to increase symmetry of the structure. Crystallographic kagome and triangular layers are occupied predominantly by Co^{2+} and Co^{3+}/Fe^{3+} , respectively. Dopant ions (Fe³⁺) occupy triangular layer positions predominantly.

Сильные магнитные корреляции и своеобразная кристаллическая структура в материалах с общей формулой CaBaM₄O₇ приводят к формированию в них сильных магнитоэлектрических эффектов (M=Co) [1], а также к образованию дальнего магнитного порядка при температурах, близких к комнатным с T_N=270 K (M=Fe) [2]. Зарядовые состояния ионов переходного металла - один из основных факторов, определяющих магнитное состояние сложных оксидных систем. Данное исследование направлено на выявление особенностей кристаллической структуры оксидов со swedenborgite - структурой на основе CaBaM₄O₇ при замещении ½ ионов кальциевой подрешетки на иттрий.

Объекты исследования – поликристаллы Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO₇ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0). Синтез образцов проводили путем solution-combustion из оксидов и нитратов металлов. Изучение кристаллической структуры проводили с применением метода полнопрофильного анализа Ритвельда (ПО FullProf2016) на основании данных рентгеновской дифракции, полученных при комнатной температуре (дифрактометр STADI-P, ф.STOE). На основании полученных результатов были построены модели кристаллической структуры исследованных образцов. Кристаллическая структура образцов Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO₇ (рис.1) аналогична наблюдаемой для соединений ABaM₄O₇ и описывается чередованием кадоте и triangular – кристаллографических слоев, образованных тетраэдрами MO₄ (M=Co, Fe). Ионы A (A=Y. Ca) и Ba²⁺ располагаются в октаэдрических (VI) и антикубоктаэдрических (XII) позициях, соответственно.



Рис. 1. (1) – слоистая структура Y_{0.5}Ca_{0.5}BaM₄O₇ – чередование kagome и trigonal – слоев вдоль направления (001); ионы подрешетки переходного металла принимают тетраэдрическую координацию (серые тетраэдры с черными сферами); (2) – проекция структуры на плоскость ab [001]; (3) – кадоте-слой тетраэдров MO₄, образованный двумя типами неэквивалентных треугольных элементов (обозначены сплошными и пунктирными линиями); (4) – triangular слой тетраэдров MO₄.

Анализ структуры показал, что средние длины металл-кислород t-слоя (M1O₄, 1.86-1.90 Å) короче, чем соответствующие длины k-слоя (M2O₄, 1.91-1.95 Å) (рис.2). С увеличением концентрации железа наблюдается постепенное увеличение тетраэдров t-слоя (M1O₄), при этом тетраэдры k-слоя (M2O₄) остаются неизменными. Значения длин связей металл-кислород в случае двухвалентных ионов (Co²⁺, Fe³⁺), как правило, выше соответствующих значений для трехвалентных [3]. Это предполагает преимущественное заполнение позиций t-слоя (M1) трехвалентными ионами (Co³⁺, Fe³⁺) и k-слоя (M2) – двухвалентными (Co²⁺). Увеличение средних значений M1-O связей указывает на постепенное замещение ионов Co³⁺ в позиции M1 ионом железа Fe³⁺ большего радиуса. При этом позиции M2 преимущественно заполнены Co²⁺ ионами во всем диапазоне концентраций 0<x<1, и т.о. тетраэдры M1O₄ практически не меняются в размерах.



Рис. 2. Средние длины М-О связей (М=Со, Fe) в зависимости от концентрации железа для Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO₇.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Caignaert V., Pralong V., Maignan A., Raevau B., Solid State Communications 149, 453
- 2. (2009).
- 3. Hollmann N., Hu Z., Wu H., Valldor M., Qureshi N., Willers T., Chin Y.-Y., Cezar J.C.,
- 4. Tanaka A., Brookes N.B., Tjeng L.H., Phys. Rev. B 83, 180405 (2011).
- 5. Shannon R.D., Acta Cryst. A32, 751 (1976).

NEW NANOSTRUCTURED CERAMICS FROM BADDELEYITE RECEIVING AND MECHANICAL PROPERTIES

Tyurin A.I., Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Rodaev V.V., Korenkov V.V., Dmitrievskyi A.A., Pirozhkova T.S. Russia, Research Institute for "Nanotechnology and Nanomaterials", G.R. Derzhavin Tambov State University, Internationalnaya Str., 33, Tambov, tyurin@tsu.tmb.ru

Abstract. Novel nanostructured zirconia ceramics were prepared from zirconia mineral – baddeleyite; CaO was used as a stabilizer. Synthesis conditions corresponding to high values of mechanical properties (hardness, Young's modulus, fracture toughness and coefficient of friction in ceramic-ceramic pair) were found. The obtained mechanical properties are comparable to that of chemically prepared ZrO₂ ceramics stabilized with yttria.

Introduction. Ceramics are among the most promising materials for both fundamental science and industrial applications due to their unique mechanical and functional properties, resistance to influence of corrosive, high-temperature and radioactive environments [1, 2]. A notable place among them is held by zirconia (ZrO₂) ceramics, which are tailorable for refractory, engineering and functional applications. ZrO₂ ceramics are usually produced by a complex chemical route, used to introduce alloying oxides, such as Y₂O₃, CeO₂ and other. Doping is used to preserve zirconia in the metastable tetragonal (t) phase, responsible for high bending strength and fracture toughness. However, the use of stabilized zirconia ceramics is limited due to the high cost of raw materials (chemically precipitated ZrO₂, Y₂O₃ and CeO₂); it is, hence, an important problem to find more cost-efficient ways to produce high-quality zirconia ceramics

Natural zirconia mineral (baddeleyite) may be used as a substitute for chemically prepared zirconia along with CaO used instead of Y₂O₃ as a stabilizer. However, methods for preparation of structural zirconia ceramics

with high strength and plasticity from baddeleyite are not yet developed. Its development can be crucial for the replacement of expensive chemically prepared zirconia ceramics. Thus, in the present work, novel baddeleyite-based structural zirconia ceramics, stabilized with calcia, are studied; relations between preparation conditions, structure and mechanical properties are investigated.

Materials and methods. Chemical synthesis methods typically used for preparation of zirconia ceramics are not applicable to baddeleyite because of its chemical inertness. In the present study introduction of stabilizer into zirconia matrix and nanostructurization for further sintering was carried out by means of mechanical alloying technique in a planetary mill at 65g centrifugal acceleration. Milling was carried out with 1.5 mm zirconia balls in water-based suspension.

Slurries after mechanical treatment were dried for water removal. Dried powders were compacted via dry uniaxial pressing method in 2–3 mm thick pellets with diameter of 10 mm. Sintering was carried out using twostage sintering technique described in [3]: pellets were heated to 1300 °C, held at this tempereature for 5 minutes, then cooled down to 1200 °C, soaked at 1200 °C for 4 h and cooled down to room temperature. Heating and cooling rates were controlled and were 5 °C/min. The sintering regime allowed us to preserve nanosized ceramic grains (~ 120-130 nm) and to achieve at the same time relative densities of 0.99.

Phase composition of the sintered ceramics was studied by X-ray diffraction technique using D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS, Germany). The key mechanical properties of the prepared ceramics were measured: hardness – H, Young's modulus – E, fracture toughness – K_c and local friction coefficient – k. They were determined experientally using micro- and nanoindentation techniques [4] with Triboindenter Ti-950 (Hysitron, USA) and Duramin A300 (Struers, Denmark). Berkovich and Vikkers indentors were used.

Results and discussion. Typical X-ray diffraction patterns of sintered ceramics with different calcia contents are presented in Fig. 1. It can be seen that increase in CaO concentration leads to change in phase composition: at low calcia concentration m-ZrO₂ is a dominant phase, then at intermediate CaO content ceramics predominantly consist of t-ZrO₂, at CaO fraction above 10 % peaks of c-ZrO₂ (cubic phase) are observed.



Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sintered zirconia ceramics with different calcia contents (CaO - 2,2 %, 4,4 %, 6,5 %, 8,4 %, 10,5 %,

12,6 %).



Fig. 2. Typical load-indentation depth P-h diagrams of sintered zirconia ceramics with different calcia contents. 1 - 2,2 % CaO; 2 – 4,4 % CaO; 3 – zirconium ceramics stabilized with yttrium derived from chemically precipitated zirconia.



Fig. 3. The hardness H (1–5) and Young's modulus E (6-10) values plotted as a function of the indentation depth for baddeleyite-based structural ceramic.

CaO: 2,2 % - (1), (5); 4,4 % - (2), (6); 6,5 % - (3), (7); 10,5 % - (4), (8); yttria-stabilized commercial zirconia ceramics based on artificially synthesized ZrO2 - (5), (10).



Fig. 4. The hardness H(1) and fracture toughness $K_c(2)$ of ZrO_2 ceramics for different CaO concentrations.

The physico-mechanical properties (hardness – H, Young's modulus – E and fracture toughness – K_c) were determined by nanoindentation methods [4, 5] on the basis of characteristic Ph diagrams.

Typical Ph diagrams, where P is load, and h is indentation depth, for a number of ceramics are given in Fig. 2; values of different mechanical properties as a function of indentation depth is presented in Fig. 3. Typical values of H and E for commercial yttria-stabilized zirconia ceramics prepared from chemically precipitated zirconia are given for comparison in Fig. 3.

It follows from Fig. 3 that H and E of the prepared ceramics depend on calcia content. Thus, the highest

values of *H* and *E* are observed for 6.5 % CaO ceramics. It should be noted that hardness of the prepared ceramics grows with increase in indentation load and depth up to h of 80-120 nm, and then it slowly decreases to a constant value at approximately 1000 nm. Increase in hardness at low loads is known as size-effect in indentation and is frequently observed in ceramics, ceramic coatings and other materials [4-8]. During the last few decades a number of theories, describing this size-effect were proposed; they range from theory of gradiental plasticity and dislocations generation to change in microplasticity mechanisms on the indentat formation stage, phase transformation and microcracking.

Study of K_c and k in ceramic-ceramic friction pair has shown that for prepared ceramics values of K_c are within 4 to 13.3 MPa·m^{1/2} (Fig. 4.), k values are below 0.15. The highest K_c =13.3MPa·m^{1/2} corresponds to 10.8 GPa hardness and is observed in 6.5 % CaO ceramics, which is higher than analogous values for commercial yttria-stabilized ceramics prepared from chemically precipitated zirconia.

Summary. Dense nanostructured zirconia ceramics prepared from cheap natural zirconia – baddeleyite, stabilized with CaO, are reported in the present work. Mechanical properties of these ceramics are studied, optimal synthesis conditions (CaO content, milling regime, sintering regime) corresponding to the highest values of hardnes (\neq 10.8 GPa), Young's modulus (E=200 GPa), fracture toughness (K_c =13.3MPa·m^{1/2}) and coefficient of friction in ceramic-ceramic pair (k<0.15) are found. The mechanical properties of the new ceramics exceed the similar properties of expensive commercial ceramics with stabilized yttrium. This makes new cheaper ceramics more suitable for various practical applications.

Acknowledgments. Ceramics synthesis and preparation was supported by the Russian Science Foundation (project number 16-19-10405). Measurements of phase composition and mechanical properties were funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. 16.1138.2014/K).

REFERENCES

- 1. K. K. Chawla, *Composite materials: science and engineering* (Springer Science & Business Media, New York, 2012), 542 p.
- 2. Singer F. Industrial ceramics. Springer, 2013.
- 3. J. Tartaj, P. Tartaj. Journal of the American Ceramic Society 92 (1), S103-S106 (2009).
- 4. W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 19, 3–20 (2004).
- 5. Yu. I. Golovin, A. I. Tyurin, E. G. Aslanyan, T. S. Pirozhkova, M. O. Vorobev, Measurement Techniques 59 (9), 911-915 (2016).
- 6. Yu. I. Golovin, A. I. Tyurin, V. Z. Bengus, V. I. Ivolgin, V. V. Korenkov, The Physics of Metals and Metallography 88 (6) 612-616 (1999).
- 7. S. D. Viktorov, A. N. Kochanov, Y. I. Golovin, A. I. Tyurin, A. V. Shuklinov, I. A. Shuvarin, T. S. Pirozhkova, Journal of Mining Science 50 (4), 652-659 (2014).
- 8. L. Melk, M. Turon-Vinas, J. J. Roa, M. L. Antti, M. Anglada, Journal of the European Ceramic Society 36, 147-153 (2016).
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННАЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE STABILIZED WITH RARE EARTH ELEMENTS

Фролова М.Г.^{*1}, Каргин Ю.Ф.¹, Лукин Е.С.², Попова Н.А.², Лысенков А.С.¹, Титов Д.Д.¹, Ивичева С.Н.¹ Frolova M.G.^{*1}, Kargin Ju.F.¹, Lukin E.S.², Popova N.A², Lysenkov A.S.¹, Titov D.D.¹, Ivicheva S.N.¹

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва, Российская Федерация)

e-mail: frolovamarianna@bk.ru

2 - Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химикотехнологический университет имени Д.И.Менделеева»

Методом обратного гетерофазного соосаждения были получены твердые растворы на основе диоксида циркония, допированного редкоземельными элементами – оксидом индия и оксидом празеодима с разным составом. Полученные образцы были исследованы на физико-химические и механические свойства. Наиболее высокие свойства были достигнуты в образцах состава Zr_{1-x}R_xO₂₋₆ (R=In 23 мол.%). Данный состав имеет плотность – 5,38 г/см³; открытую пористость – 0 %, прочность на изгиб – 203 МПа.

By the method of inverse heterophase co-deposition was obtained the solid solutions based on Zirconia, doped by rare – earth elements such as indium oxide and praseodymium oxide with different composition. The resulting samples were examined for physico-chemical properties. The highest properties were achieved in samples of the composition $Zr1-xRxO2-\delta$ (R=23 In mol.%). This composition has a density of 5.38 g/cm3; open porosity is 0 %, the bending strength is 203 MPa.

Современная техника нуждается в создании новых материалов, обладающих совершенной структурой и высоким уровнем свойств. Это, несомненно, относится к полимерам, стеклу, керамике, металлам и композитам на их основе [1].

В настоящее время исследования этой области направлены на совершенствование структуры материалов, с целью улучшения свойств, главным образом физико-механических, термомеханических, снижение температуры спекания, а так же, с целью расширения области применения материалов на основе диоксида циркония.

Анализ состояния вопроса по проблеме получения нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида циркония [2], допированного РЗЭ, показал целесообразность проведения исследований в данном направлении.

Работы исследователей, посвященные вопросам получения твердых растворов на основе диоксида циркония, позволили ответить на ряд сложных вопросов, касающихся технологии получения твердооксидного топливного элемента и его физико-химических свойств [3].

Целью настоящих исследований являлось получение твердых растворов на основе диоксида циркония, допированного оксидами редкоземельных элементов, а именно, оксидами индия и празеодима, и изучение их физико-химические свойств.

Для достижения поставленной цели, в качестве основных были выбраны направления исследований, связанные с изучением:

-синтеза кубического твердого раствора диоксида циркония, допированного редкоземельными элементами;

-исследованием физико-химических свойств твердых растворов диоксида циркония с разными концентрациями допирующего компонента;

-исследованием влияния температуры обжига и концентрации допирующего компонента на

керамические свойства образцов.

В качестве исходных компонентов для получения ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония, допированного РЗЭ, использовали оксихлорид циркония, стабилизированный в первом случае оксидом празеодима, во втором случае – оксидом индия.

Соли растворяли в дистиллированной воде при нагревании до 105 °C. Полученный раствор выпаривали до насыщенного состояния, что соответствует температуре 103 °C. Раствор солей распыляли сжатым воздухом под давлением через стеклянный капилляр диаметром 1,2 мм в концентрированный (25%) охлажденный раствор аммиака. Полученную суспензию переносили на воронку Бюхнера и промывали дистиллированной водой до pH = 6,0 в фильтрате. Сушку осадка проводили в естественных условиях.

В полученный порошок, в качестве стабилизатора, вводили оксид скандия 7 %масс., посредствам совместного помола в планетарной мельнице. Помол производился в барабанах с циркониевыми шарами в среде спирта. Время помола 30 минут. Суспензию высушивали при 80 °C.

В качестве временной технологической связки для полусухого прессования использовали 5% водный раствор поливинилового спирта (ПВС, ТУ 10779-99), который вводили в количестве 15% от массы порошка. Пресс-порошок, для гомогенизации водного раствора поливинилового спирта, дважды протирали через сито №01. Образцы в виде балочек размером 40×6×6 мм формовали методом двустороннего одноосного полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг образцов производили в воздушной среде при температуре 1550°С, с выдержкой при конечной температуре 3 часа.

Полученные образцы исследовали на физико-механические свойства(табл. 1). Согласно данным таблицы, наиболее высокими свойствами обладают образцы состава Zr_{1-x}R_xO₂₋₆ (R=In 23 мол.%). Данный состав имеет плотность – 5,38 г/см³; открытую пористость – 0 %, прочность на изгиб – 203 МПа.

Допирующая	Количество	Средняя	Линейная	Средняя	Открытая	Линейная
добавка	вводимой добавки, мол. %	плотность прессовки, г/см ³	усадка, %	плотность обожженного изделия, г/см ³	пористость, %	усадка, %
Pr	10	2,82	5,21	20	0	155±5
	15	3,08	5,33	21	0	176±5
	20	2,92	5,15	21	0	192±5
In	23	3,01	5,38	22	0	203±5
	25	3,23	5,67	25	0	230±5

Таблица 1. Свойства керамики на основе ZrO₂, допированного P3Э

В работе методом обратного гетерофазного соосаждения были получены твердые растворы на основе диоксида циркония, допированного редкоземельными элементами – оксидом индия и оксидом празеодима. Наиболее высокие свойства были достигнуты в образцах состава Zr_{1-x}R_xO₂₋₆ (R=In 23 мол.%). Данный состав имеет плотность – 5,38 г/см³; открытую пористость – 0 %, прочность на изгиб – 203 МПа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Липилин А.С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: Состояние и перспективы А.С. Липилин// Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7, №2. - С. 61-72.
- Ю.Н. Клещев, Г.В. Студенкин, Т.В. Мохонь, Г.В. Лукашенко, И.Г. Ефремова / Твердый электролит на основе диоксида циркония для планарных топливных элементов // Сборник по твердоксидным топливным элементам. Российский федеральный ядерный центр – ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, 2010.
- Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента /В.В. Иванов, А.С. Липилин, А.В. Спирин, А.А. Ремпель, С.Н. Паранин, В.Р. Хрустов, С.Н. Шкерин, А.В. Валенцев, В.Д. Журавлев// Альтернативная энергетика и экология. – 2007. - № 2. - С. 75-88.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДА $SR_{2,8}BA_{0,2}AL_{0,5}NI_{1,5}O_{7-\Delta}$

FEATURES OF SINTHESIS AND OXIGEN NON-STOICHIOMETRY IN MULTICOMPONENT OXIDE SR2,8BA0,2AL0,5NI1,5O7-A

Харламова И. М. ¹, Махнач Л. В. ², Усенко А. Е. ², Паньков В. В. ² Kharlamova I. M. ¹, Makhnach L. V. ², Usenka A. E. ², Pankov V. V. ² *1 - Беларусь, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси; e-mail: gri-inga@yandex.ru*

2 - Беларусь, Белорусский государственный университет

Методом твердофазного синтеза получен многокомпонентный оксид Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O_{7-δ}. Определен фазовый состав оксидного соединения при помощи рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3 с использованием CuKα-излучения. Кислородную нестехиометрию образца определяли методом йодометрического титрования. Изменение кислородного индекса образца при нагревании изучали методом кулонометрического титрования.

A multicomponent oxide $Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O_{7-\delta}$ was obtained by solid-phase synthesis. Phase homogeneity of the oxide compound was examined by XRD technique (DRON-3, CuK α -radiation). Oxygen non-stoichiometry of the sample was determined by iodometric titration. The change in the oxygen index of the sample upon heating was studied by coulometric titration.

Слоистые оксидные соединения Sr₃Me₂O₇ (Me – 3d-, 4d-элемент) со структурой перовскита 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли), относящиеся к фазам Раддлесдена-Поппера Sr_{n+1}Me_nO_{3n+1} (n=2), обладают интересными физико-химическими свойствами и широко исследуются в мировой науке. Уже хорошо исследованы манганиты, кобальтиты, ферриты и титанаты этой серии. По мере синтеза новых соединений спектр научной и практической значимости оксидов данного класса расширяется.

Относительно недавно нами был получен алюмоникелат стронция Sr₃Al_{0,75}Ni_{1,25}O₇₋₆ [1]. Дальнейшие эксперименты выявили образование твердых растворов Sr₃Al_xNi_{2-x}O₇₋₆ (0,5 ≤ x ≤ 0,75). С увеличением концентрации никеля электропроводность полученных твердых растворов возрастает. С этой точки зрения больший интерес для нас представлял оксид Sr₃Al_{0,5}Ni_{1,5}O₇₋₆. Были проведены исследования по поиску оптимальных условий синтеза данного оксида. На рис. 1а приведена дифрактограмма образца Sr₃Al_{0,5}Ni_{1,5}O₇₋₆, полученного твердофазным синтезом из азотнокислых солей металлов. Водный раствор солей, взятых в необходимых соотношениях, упаривали с медленным нагревом до 350 °C, затем образовавшийся твердый продукт подвергали обжигу (после перетирания) при ~ 750 °C в течение 3–5 часов с полным разложением

нитратов и образованием тонкодисперсных оксидных порошков. Дальнейшее увеличение температуры до 1100–1150 °C в токе кислорода способствовало взаимодействию порошков и выпадению промежуточных соединений. После их перетирания и обжига при температурах 1300–1320 °C в течение 30 часов в токе O₂ формировалась ожидаемая фаза. Как свидетельствует рис. 1а, на дифрактограмме образца Sr₃Al_{0.5}Ni_{1.5}O₇ кроме основной доминирующей фазы 2P/RS присутствуют малоинтенсивные линии примесей NiO и SrO. Следовательно, при указанных условиях реакция образования фазы идет не до конца. Увеличение температуры и времени синтеза не дали ожидаемых результатов.

Избавиться от примесей удалось при частичном замещении стронция барием. Было синтезировано сложнооксидное соединение Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O₇₋₆, на рис. 16 показана его дифрактограмма. Из рисунка видно, что главные примесные рефлексы NiO и SrO в области углов 20 ~ 50,8°; 43,7°; 35,2°; 40,8° на дифрактограмме барий содержащего образца отсутствуют. Все зафиксированные рефлексы принадлежат фазе 2P/RS – образец монофазен. Заключительная стадия синтеза соединения Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O₇₋₆ – стадия формирования кристаллической структуры 2P/RS – проводилась при 1270–1280 °C в течение 18–20 часов. Таким образом, введением бария удалось на ~ 1/3 уменьшить длительность и на ~ 50 °C снизить температуру синтеза сложного оксида.



Рис.1. Дифрактограммы образцов Sr3Al0,5Ni1,5O7 (а) и Sr2,8Ba0,2Al0,5Ni1,5O7-δ (б) (Си Кα)

Кислородную нестехиометрию полученного оксида изучали с помощью методов йодометрии и кулонометрии. Йодометрическим титрованием уточняли кислородный индекс оксида, а с применением измерительной системы OXYLYT (Германия), в основе работы которой лежит кулонометрическое титрование, изучали изменение кислородного индекса при нагревании. В таблице 1 приведены значения кислородных индексов (у) образцов состава Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O_у, найденные из результатов йодометрического титрования. Образцы брались из разных партий.

№ образца	Средний кислородный	Уточненная формула	Средняя степень
	дефицит ()	образца	окисления иона никеля
1	0,76	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,24}	+3,32
2	0,78	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,22}	+3,29
3	0,79	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,21}	+3,28
4	0,76	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,24}	+3,32
5	0,78	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,22}	+3,29
6	0,79	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,21}	+3,28
7	0,90	$Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O_{6,10}$	+3,13
8	0,90	Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O _{6,10}	+3,13

Таблица 1. Результаты йодометрического титрования образцов состава Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O_y

Примечание: с каждого образца брались для анализа 3 навески

Средняя степень окисления никеля нового оксидного соединения, рассчитанного по результатам йодометрического анализа, согласуется с такими значениями для оксидов Sr_{1,4}La_{0,6}NiO_{4-δ} [2] и Sr_{1,7}Ce_{0,3}NiO_{4-δ} [3] со структурой типа K₂NiF₄ (P/RS). Заметим, что образцы №7, 8 отличались от остальных образцов скоростью охлаждения (в ~ 1,5 раза была выше).

Измерения с помощью системы OXYLYT проводились с нагреванием образцов до 900 °C в токе аргона. Было установлено, что при достижении температуры ~ 450 °C образец Sr_{2,8}Ba_{0,2}Al_{0,5}Ni_{1,5}O_{7-δ} начинает выделять кислород, с нагреванием до ~ 900 °C кислородный индекс образца уменьшается до ~ 5,65, при этом обнаружено частичное разложение данного оксида. Следовательно, кислородный дефицит δ ~ 1,35 является предельным для существования кристаллической структуры 2P/RS в данной оксидной системе. С охлаждением образцов от температур не превышающих 900 °C наблюдается поглощение кислорода из окружающей атмосферы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Махнач, Л.В. Синтез и кислородная нестехиометрия твердых растворов Sr₃Ni_{2-x}Al_xO_{7-δ} (0,5 ≤ x ≤ 0,8) / Л.В. Махнач, И.М. Харламова // Наноструктурные материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина» (НАНО-2016) : материалы V междунар. научн.-практ. конф., Минск, 22–25 ноября 2016 г. НАН Беларуси, научн.практ. центр НАН Беларуси по материаловед.; ред. совет : П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск, 2016. – С. 366–369.
- Makhnach, L. V. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates La_{2-x}Sr_xNiO_{4-δ} (x = 1 and 1.4) / L. V. Makhnach, V. V. Pankov, P. Strobel // Mat. Chem. and Phys. – 2008. – Vol. 111. – P. 125–130.
- Makhnach, L. V. Synthesis and physicochemical properties of La-Ce-Ni-O and Sr-Ce-Ni-O oxides / L. V. Makhnach, S. P. Tolochko, V. V. Vashuk, O. V. Strukova, O. P. Ol'shevskaya, Yu. G. Zonov // Inorg. Mat. – 2002. – Vol. 38, iss. 12. – P.1258–1263.

СИНТЕЗ ДВУХ- И ТРЕХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНОЙ НИТРИДНОЙ СТРУКТУРЫ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ SYNTHESIS OF TWO - AND THREE-LAYER COMPOSITE HETEROSTRUCTURES BASED ON ZIRCONIUM NITRIDE. THE CONDITIONS OF FORMATION HOMOGENEOUS NITRIDE STRUCTURE OF THE PREDETERMINED FORM

Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Shevtsov S. V., Ogarkov A. I., Kovalev I. A., Chernyavskii A. S., Solntsev K. A. *Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shevtsov_sv@mail.ru*

Получена керамика на основе нитрида циркония, характеризующаяся гетерофазной структурой. Установлен состав фаз синтезированной керамики. Описаны структурно-фазовые изменения в процессе высокотемпературной нитридизации циркониевой фольги при 1500 и 2400 °C.

Zirconium nitride ceramics characterized by a heterophase structure is obtained. The composition of the phases of synthesized ceramics is established. Structural-phase changes in the process of high-temperature nitridation of zirconium foil at 1500 and 2400 °C are described.

Получение керамики осуществляли в атмосфере газообразного азота при температурах 500-2800 °С (верхний температурный предел ограничен особенностями используемой установки). При этом исходная форма заготовки сохраняется даже при температурах процесса выше температуры перитектической реакции ($T_{nep.}(Zr)$ = 1880 °C), поскольку в процессе выхода на заданную температуру на поверхности образца формируется оболочка из нитрида.

Полученная на основе нитрида циркония керамика, характеризуется гетерофазной структурой. На рисунке 1 приведено РЭМ-изображение образца (1500 °C, 4 мин.), из которого следует, что морфологически четко разделяются три слоя неодинаковой толщины, отличающиеся по дисперсности структуры. Приповерхностный слой нитрида (1), образовавшийся в процессе выхода на стационарную температуру синтеза. Под ним лежит слой нитрида, сформировавшийся при установившейся температуре и слой твердого раствора азота в цирконии (3) с анизотропной формой зерен (15 × 2.5 мкм). Рентгенофазовым анализом (см. таблицу) установлен состав фаз синтезированной керамики. Поверхность материала состоит из нитрида циркония по составу близкого к стехиометричному ZrN. В объеме образуется нитридная фаза с дефицитом по азоту (ZrN_{1-x}), а в более глубоких слоях фаза твердого раствора азота в цирконии.



Рис. 1 – РЭМ-изображение поверхности поперечного скола образца (1500 °C, 4 мин.) 1 – приповерхностный слой; 2 – ZrN_{1-x}, 3 – твердый раствор азота в цирконии

Присутствие фазы твердого раствора в образце для температуры 1500 °C ограничено 20 мин. синтеза. Ее истощение приводит к формированию двухслойной нитридной керамики, при этом фиксируется отсутствие в центральной части образца трехмерных дефектов (пустот, пор и т.п.). Отжиг в течение 60 мин. сопровождается ростом приповерхностного слоя нитрида. Меньшая, по сравнению с основным слоем нитрида, дисперсность его зерен сохраняется.

При температуре 2400 °C все изменения в морфологии поверхности образцов с развитием процесса во времени сводятся к следующим особенностям: слой твердого раствора азота в цирконии сохраняется в течение 16 мин., его зеренная структура сравнительно изотропная, размер зерен находится в пределах 3-15 мкм; после отжига в течение 60 мин. на отдельных участках обнаружены зерна во всю толщину образца (~ 500 мкм). Увеличение размера зерен нитрида может быть обусловлено как процессом рекристаллизации, так и спеканием зерен с малой взаимной разориентацией.

Температура синтеза. °С	Время синтеза. мин.	<i>a</i> , A		
		поверхность	объем	
	4	4,583	-	
	6	4,581	-	
1500	11	4,581	-	
1900	16	4,583	-	
	21	4,577	4,605	
	60	4,577	4,594	
	4	4,577	-	
	6	4,574	4,601	
2400	11	4,571	4,588	
2100	16	4,570	4,586	
	21	4,569	4,585	
	60	4,578	4,584	

Таблица – Параметр элементарной ячейки для рассматриваемых режимов синтеза.

Таким образом, показана возможность осуществления синтеза как двух- и трехслойных композитных гетероструктур, состоящих из слоев с различной структурой, так и однородной нитридной структуры с заданной формой.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА REACTION BONDED MATERIALS BASED ON BORON CARBIDE

Щербак П.В., Перевислов С. Н.

Shcherbak P.V., Perevislov S.N. Россия, Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет) e-mail: legion1709@gmail.com

Аннотация. Получены плотные материалы путем пропитки жидким кремнием пористых заготовок «B₄C+C» и «B₄C+C+Si» через поры жертвенных заготовок состава «SiC+C». Данный метод позволяет снизить растворение зерен карбида бора в расплаве кремния и образование фазы B₁₂(C,Si,B)₃, а, следовательно, хрупкость материала и повысить, тем самым, уровень механических характеристик керамики на основе B₄C.

Ключевые слова: Карбид бора, реакционное спекание, кремний, вторичный карбид кремния.

Summary. By infiltration of porous (B_4C+C) and $(B_4C+C+Si)$ green bodies with molten silicon dense materials were obtained. Infiltration was conducted through pores of expendable (SiC+C) green bodies. This method allows to reduce dissolution of boron carbide grains hence prevent $B_{12}(C,Si,B)_3$ phase from forming thus improve mechanical properties of the B_4C based ceramic.

Keywords: boron carbide, reaction sintering, silicon, secondary silicon carbide

Керамика на основе карбида бора обладает низкой плотностью, высокой твердостью и модулем Юнга, что позволяет использовать эти материалы при работе в экстремальных условиях высоких динамических нагрузок. Однако, ковалентный характер связи в карбиде бора создает сложности при получении плотных материалов на его основе. Как правило, эти материалы, получают методом горячего прессования.

Альтернативой может служить метод реакционного спекания B₄C (RBBC). Согласно ему, отформованные из карбида бора и сажи заготовки пропитывают расплавом кремния. В ходе пропитки под действием капиллярных сил, жидкий кремний заполняет поры и вступает в реакцию с сажей, образуя вторичный карбид кремния. Также, кремний частично растворяет карбид бора, образуя твердый раствор состава B₁₂(C,Si,B)₃, который значительно охрупчивает материал и негативно влияет на его механические свойства, в частности коэффициент трещиностойкости. Минимизировать образование твердого раствора можно ограничив контакт расплавленного в процессе спекания кремния с поверхностью заготовки на основе карбида бора.

Целью данной работы является изучение новых аспектов получения RBBC-материалов, состоящих в пропитке пористых материалов через каналы жертвенных пористых заготовок, исследование структуры, фазового состава и физических характеристик спеченных материалов.

В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида бора – d_{0,5} = 42,0 мкм (B₄C_{кр}) и d_{0,5} = 2,5 мкм (B₄C_{мелк}), техническую сажу марки «K-354» и кремний марки «KPOO», измельченный до размера d_{0,5} = 1,0 мкм. Составы материалов приведены в таблице 1.

Образцы составов №1 и №2 получены пропиткой через жертвенные заготовки; образцы состава №3 получены по стандартной технологии реакционного спекания (прямой пропиткой избыточным количеством кремния пористой заготовки) и используются для сравнения свойств.

Nº	Содержание ма	атериала в состав	Плотность	Пористость		
состава	$B_4C_{\kappa p}$	В4Смелк	Сажа	Si	р ±0,02, г/см ³	П±0,1, об. %
1	60	25	15	-	2,70	0,9
2	56	24	15	5	2,72	1,2
3*	60	25	15	-	2,55	6,4

Таблица 1 – Исходный состав заготовок исследуемых RBBC-материалов



Результаты РФА образца состава 3 (Рис. 1,в), подтверждают наличие в материале фаз Si, B₁₂(C,Si,B)₃, β-SiC и небольшого количества карбида бора. В материале зафиксировано состава 1 меньшее содержание фазы кремния благодаря дозированному (оптимальному) количеству поступающего в заготовку кремния. По той же причине меньше содержание фазы В12(C,Si,B)3 (Рис. 1,а). При введении в шихту 5 мас. % Si (состав 2) в спеченном образце также присутствует фаза кремния и β-SiC (Рис. 1,б). Интенсивность пиков, соответствующих фазе B₁₂(C,Si,B)₃, снижается, фазе вторичного карбида кремния – повышается.

Микроструктура материала состава 1

характеризуется наличием крупных зерен карбида бора d_{0,5} = 39,5 мкм (серого цвета, Рис. 2,а), что доказывает малое растворение зерен B₄C в кремниевом расплаве. Введение дополнительного Si в состав материала повышает растворимость зерен B₄C (Рис. 2,б). Наибольшее растворение зерен характерно для материала состава 3 (d_{0,5} = 22,3 мкм). В местах слабого контакта расплава кремния с зернами B₄C наблюдается пористость (Рис. 2,в).



Рис. 2 – Микроструктура материалов состава 1 (а), состава 2 (б), состава 3 (в)

Полученная СЭМ фотография микроструктуры RBBC (Рис. 3) демонстрирует наличие в материале фаз В₄С, В₁₂(C,Si,B)₃, SiC^{II} (β-SiC), Si, а также пор, подтверждая выводы, сделанные при анализе микроструктуры на оптическом микроскопе (Рис. 2).

Свойства реакционно-спеченных материалов приведены в таблице 2.



Более плотные материалы (состава 1) обладают повышенным уровнем механических характеристик, значительно превышая уровень свойств RBBCматериалов, спеченных стандартным методом реакционной пропитки (состав 3, таблица 2).

Таблица 2 – Механические свойства RBBCматериалов

Рис. 3 – Микроструктура материала состава 3

№ состава	Модуль упругости Е _{упр} ±10, ГПа	Прочность при изгибе о _{изг} ±10,МПа	Коэфф-т трещиност-ти К _{1C} ±0,2, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу HV±0,1, ГПа
1	360	450	4,8	30,5
2	340	420	4,2	28,5
3	320	380	3,8	27,0

Применяемый в работе метод пропитки пористых заготовок расплавом кремния через поры жертвенных образцов приводит к получению высокоплотных ($\rho_{\text{отн}} = 99,0$ %) материалов на основе карбида бора, которые, обладают повышенным уровнем механических характеристик, по сравнения с материалами, полученными стандартным методом пропитки избыточным количеством кремния.

Секция 4

Функциональные полимерные материалы

СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА-6 ПОСЛЕ ЕГО ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ В ПОЛИМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ PROPERTIES OF POLYAMIDE-6 AFTER ITS PREPARATION AND CONVERSION IN POLYMER FUNCTIONAL MATERIALS

Баранников М.В.

Barannikov M.V.

Российская Федерация, Ивановский государственный химико-технологический университет, newmichael2014@gmail.com

При подготовке гранулята полиамида-6 к процессам переработки нормируют такие его свойства, как содержание низкомолекулярных соединений (НМС) и относительная вязкость. Существуют 2 альтернативных способа подготовки гранулята к процессам переработки: экстракция НМС и совмещенная сушкадемономеризация. Показано, что в процессе переработки гранулят приобретает одинаковые свойства вне зависимости от способа подготовки.

When preparing PA-6 granulate for conversion, its properties such as the content of low molecular weight compounds (LMC) and relative viscosity are normalized. There are 2 alternative ways of preparing the granulate for conversion: LMC extraction and combined drying-demonomerization. It is shown that during the conversion the granulate acquires the same properties regardless of the preparation method.

Основными свойствами, нормируемыми при получении гранулята полиамида-6 (ПА-6) и влияющими на его перерабатываемость, являются содержание низкомолекулярных соединений (НМС): капролактама (КЛ) и олигомеров (ОЛ) в готовом продукте, а также его относительная вязкость. Одной из важнейших задач при производстве гранулята полиамида-6 является получение его с таким набором свойств, которые позволят переработать его в нити и волокна технического и текстильного назначения, композиционные материалы и пластмассы.

В промышленности подготовку гранулята ПА-6 к переработке проводят энерго- и материалоемким способом водной экстракции НМС из гранул ПА-6, сушки последних и выделением НМС из экстракционных растворов методом упаривания. Разрабатывается альтернативный процесс-совмещенная демономеризация и сушка гранулята ПА-6.

Свойства образцов гранулята ПА-6 после подготовки полимера к процессам переработки представлены в табл. 1

	-			
Гранулят	[КЛ],%	[HMC],%	[ОЛ],%	η _{οτн}
1		0,32±0,10	0,32±0,10	2,29±0,02
2		0,20±0,10	0,20±0,10	2,34±0,02
3	0,46±0,05	0,96±0,11	0,50±0,11	2,81±0,01
4	0,50±0,02	1,30±0,10	0,80±0,10	2,77±0,02
5	0,46±0,05	1,11±0,03	0,65±0,03	2,85±0,01
6	0,40±0,05	1,60±0,40	1,20±0,40	2,69±0,01

Таблица 1

1,2 - образцы равновесного матированного гранулята ПА-6 производства ПАО «КуйбышевАзот», который был подвержен экстракции;

3,4 - образцы равновесного матированного гранулята ПА-6 производства ПАО «КуйбышевАзот» после процесса совмещенной сушки-демономеризации

5,6 - образцы после твердофазного дополиамидирования в среде перегретого водяного пара и совмещенной сушки-демономеризации гранулята ПА-6

Подготовленные образцы подвергли переработке в виде повторного плавления при T=270°C, τ=15 мин. Свойства образцов гранулята ПА-6 после проведения повторного плавления представлены в табл. 2.

Гранулят	[КЛ],%	[HMC],%	[ОЛ],%	η _{οτн}
1	1,66±0,14	2,53	0,87	2,40±0,01
2	2,19	3,11	0,92	2,48±0,01
3	1,33±0,01	2,08	0,75	2,94±0,01
4	1,14±0,01	2,53	1,39	2,87±0,01
5	1,20	2,61	1,41	2,95±0,02
6	0,66±0,09	2,25±0,35	1,59±0,35	2,79±0,02

Таблица 2

Полученные свойства свидетельствуют о том, что вне зависимости от способа подготовки гранулята ПА-6 к процессам переработки, содержание НМС в готовом продукте является практически одинаковым, а его относительная вязкость повышается до необходимых значений.

ОКИСЛЕНИЕ УНДЕКАБОРАТОВ КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ THE OXIDATION OF UNDECABORATE AS A NEW METHOD OF PRODUCING OF MULTIFUNCTIONAL MATERIALS

Белов П.П. Стороженко П.А., Волошина Н.С. Дугин С.Н., Гуркова Э.Л.

Belov P.P, Storozhenko P.A., Voloshina N.S., Dugin S.N., Gurkova E.L.

Россия, Государственный НИИ Химии и Технологии Элементоорганических Соединений ppbeloff@mail.ru, bigpastor@mail.ru, labor7@mail.ru, carboran@mail.ru, ellaada@mail.ru

Предложен новый высокоэффективный метод окисления ундекабората натрия с целью получения многофункционального каркасного гидрида бора – декаборана (14), являющегося основным исходным сырьём для всех карборанов.

The new highly efficient method of oxidation of sodium undecaborate with the aim of obtaining multifunctional frame hydride of boron –decaborane (14) was proposed, which is the main raw material for all carboranes.

Химия соединений бора – одно из ведущих направлений современной химической науки и промышленности. Необычайно разнообразная пространственная и химическая структура производных гидридов бора, карборанов и металлкарборанов не только предопределила их уникальные свойства, но и позволила применять в медицине в качестве фармакофоров[1], в каталитической химии [2], в качестве лигандов – в металлорганической химии, а также для получения люминесцентных материалов, полимеров[3,4], наноматериалов и жидких кристаллов, что дало мощный толчок развитию химической технологии по получению исходного сырья. Этим исходным сырьём был и остаётся декаборан(14) – В₁₀Н₁₄, потребность в котором с каждым годом только растёт. Этот неоспоримый факт поставил перед нами задачу разработки нового эффективного метода синтеза декаборана(14). Используя отечественные и зарубежные наработки [5,6], мы пришли к выводу, что наиболее оптимальным и безопасным способом получения декаборана[7] из боргидридов щелочных металлов и галлоидных алкилов, вторая – на окисление этой соли ундекабората[7] из боргидридов щелочных металлов и галлоидных алкилов, вторая – на окисление этой соли различными окислителями. Описанные в литературе способы либо трудоёмки в своём исполнении, что повышает себестоимость продукта, либо малоэффективны и экологически небезопасны [8]. Это явилось причиной поиска нового способа окисления соли ундекабората. Решением данной проблемы стало

применение в качестве окислителей органических карбонильных соединений-альдегидов и кетонов. Следует отметить, что до этого момента данная необычная реакция была неизвестна и в отличие от общепринятых методов окисления NaB₁₁H₁₄[6,8] позволяет получать декаборан(14) с высоким выходом.

2NaB₁₁H₁₄ + 4R′C(O) R″ +H₂SO₄+6H₂O→2B₁₀H₁₄+2H₃BO₃+4R′CH(OH) R″+Na₂SO₄ где R′ = H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅

$R'' = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2COCH_3$

Развивая выбранное направление, была разработана оптимальная методика проведения реакции окисления ундекабората натрия кетонами до декаборана. Данное изобретение запатентовано и внедрено в производство на базе АО «ГНИИХТЭОС» [9].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. John F. Valliant, Katharina J. Guenther, Arienne S. King, Pierre Morel, Paul Schaffer, Oyebola O. Sogbein, Karin A. Stephenson. The medicinal chemistry of carboranes, Coord. Chem. Rev., 232, 2002, 173-230.
- 2. Диссертация Тютюнова А.А. «Карборансодержащие лиганды для металлокомплексного катализа: синтез применение», 2008 год.
- 3. K. Forsthoefel, L. G. sneddon, Precursor routes to Group 4 metal borides, and metal oride/carbide and metal boride/nitride composites, Journal of materials science, 39, 2004, 6043 6049.
- 4. Dietmar Seyferth and William S. ReesJr. Preparation, characterization, and pyrolysis of [-B₁₀H₁₂.cntdot.diamine]n polymers: a new route to boron nitride, Chem. Mater., 1991, 3 (6), pp 1106–1116.
- 5. Братцев В.А., Шебашова Н.М., Волошина Н.С., Печерский М.В., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Способ получения декаборана., Патент РФ. RU2346890, 2009.
- 6. Dunks et al. Process for the Synthesis of Decaborane(14). Патент США. US4115521, 1978.
- 7. Oleg Volkov, Peter Paetzold. The chemistry of the undecaborates, J. Organomet. Chem., 680, 2003, 301-311.
- 8. Gary B. Dunks, Kathryn Barker, Eddie Hedaya, Catherine Hefner, Kathy Palmer-Ordonez, Peter Remec. Simplified Synthesis of B₁₀H₁₄ from NaBH₄ via B₁₁H₁₄⁻ Ion., Inorg. Chem., 1981, 20, 1692-1697.
- 9. Стороженко П.А., Волошина Н.С., Белов П.П., Шебашова Н.М., Гуркова Э.Л. Способ получения декаборана. Патент РФ. RU2610773, 2017.

УСТОЙЧИВОСТЬ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ STABILITY OF THE SUPERHYDROPHOBIC STATE OF COATINGS ON THE BASIS OF GLYCIDYL METHACRYLATE COPOLYMERS TO PHYSICOCHEMICAL IMPACTS

Брюзгин Е.В., Климов В.В., Ле М.Д., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Le M.D., Navrotskiy A.V., Novakov I.A. *Россия, Волгоградский государственный технический университет, e-mail: bryuzgin_e@mail.ru*

Работа посвящена изучению стабильности супергидрофобных свойств полимерных покрытий на поверхности металлических и полимерных субстратов. В качестве гидрофобизующих агентов использовались статистические или блок-сополимеры глицидилметакрилата и алкил-, фторалкилметакрилатов. Изучена стабильность супергидрофобного состояния полимерных покрытий на поверхности алюминия и хлопчатобумажной ткани при длительных контактах с водой, водными растворами кислоты, щелочи и соли в условиях насыщенного пара. Супергидрофобные покрытия устойчивы к длительному действию органических растворителей и синтетических моющих средств. Предлагается подход для оценки устойчивости покрытий к

абразивному воздействию.

This work is dedicated to study of stability of superhydrophobic properties of polymeric coatings on the surface of metallic and polymeric substrates. The random or block-copolymers of glycidyl methacrylate and alkyl-, fluoroalkyl methacrylates are used as hydrophobic agents. Stability of the superhydrophobic state of polymer coatings on the surface of aluminum or cotton fabric is studied during long-term contact with droplets of water and aqueous acidic, alkaline and salt solutions under saturated vapor conditions. Superhydrophobic coatings are stable to long-term impacts of organic solvents and detergents. The approach to the estimation of coatings stability to the abrasion impact is proposed.

Особенности смачивания поверхности материалов различной природы активно исследуются в последние два десятилетия, что связано с интенсивным развитием нанотехнологий. Особый интерес проявляется к приданию поверхности свойств полного несмачивания или смачивания водой, а именно супергидрофобного состояния, характеризуемого контактными углами более 150° и низким гистерезисом смачивания, или супергидрофильного, имеющего углы смачивания менее 10°. Супергидрофобные покрытия обладают существенным потенциалом для решения задач обледенения, коррозии и биообрастания металлических конструкций, влаго- и грязезащиты электроники, одежды, создания фильтрующих материалов и др. Достижение супергидрофобного состояния возможно за счет выполнения двух необходимых условий: закрепления на поверхности соединений с низкой поверхностной энергией и создания многомодального рельефа [1, 2].

В качестве гидрофобизующих агентов поверхности металлов (алюминия, и марок сталей Ст3 и 304) и полимерных материалов (хлопчатобумажная ткань – ХБТ, древесноволокнистая плита – ДВП) использовались статистические или блок-сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) и ряда алкилметакрилатов (-C₆H₁₃ – -C₁₇H₃₅) или фторалкилметакрилатов (-CF₂-CF₃; -CH(CF₃)₂; -CH₂-CF₂-CF₂-CF₃). При этом реакционоспособные эпоксидные группы глицидилметакрилата взаимодействуют с гидроксогруппами на поверхности модифицируемых материалов и обеспечивают функцию «якоря», а алкильные и фторалкильные группы сомономера обеспечивают гидрофобные свойства. Текстурирование поверхности металлов и сплавов проводили путем кратковременного травления растворами неорганических кислот. Поверхность ХБТ изначально имеет развитую структуру за счет нитей и волокон различного размера, что позволяет обойтись без предварительной обработки.

Контактные углы измеряли с помощью прибора фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC. Измерение проводили путем нанесения капель тестового раствора объемом 5-8 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол лежащей капли по методу Юнга-Лапласа. Динамические исследования поведения капли тестовой жидкости (деионизированная вода, 0,5Н раствор хлорида натрия, кислые и щелочные растворы) на поверхности гидрофобного покрытия проводили в стеклянной ячейке, насыщенной водяными парами.



Рис. 1. Зависимость углов смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью: а) алюминия, модифицированного 1 – поли-(ГФЭМ-со-ГМА); 2 – поли-(ГФИМ-со-ГМА); 3 – поли-(ГФБМ-со-ГМА); 6) ХБТ, модифицированной в сополимерами 1 – поли-(ГеМА-со-ГМА); 2 – поли-(ЛМА-со-ГМА); 3 – поли-(СМА-со-ГМА).

ТФЭМ – 2,2,2-трифторэтилметакрилат, ГФИМ – 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат, ГФБМ – 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат, ГеМА – гексилметакрилат, ЛМА – лаурилметакрилат, СМА – стеарилметакрилат.

Изучение поведения капель деионизированной воды на поверхности супергидрофобных полимерных покрытий в условиях насыщенного пара (рис. 1) позволяет прийти к выводу, что модификация текстурированного алюминия сополимерами ГМА и фторалкилметакрилатов позволяет достигнуть устойчивого гетерогенного режима смачивания с сохранением контактного угла выше 150° более 40 часов контакта. В случае покрытий на основе сополимеров ГМА и алкилметакрилатов, нанесенных на поверхность ХБТ, также наблюдается устойчивый гетерогенный режим смачивания. Однако для сополимера ГМА и гексилметакрилата (ГеМА) характерно быстрое снижение угла смачивания, который достигает значения 150° после 2 ч контакта. Наибольшей стабильностью обладали покрытия на основе ГМА и лаурилметакрилата (ЛМА) – спустя 72ч контакта угол смачивания оставался более 150°. Супергидрофобные покрытия демонстрируют отличную стабильность при контакте с 0,5H раствором NaCl, углы смачивания при этом составляют 165-170° после 2 суток контакта.

Линейное абразивное воздействие на текстурированную поверхность алюминия и ХБТ с закрепленными супергидрофобными покрытиями проводили следующим образом: на плоскую поверхность груза закрепляли абразивный материал, помещали груз на исследуемый образец (общее давление составило P=0,5 кПа) с последующим перемещением точки контакта параллельно поверхности с постоянной скоростью (5 мм/с) с вектором силы, направленной по нормали к поверхности материала. Перемещения груза производили по одному разу в прямом и обратном направлении, что составляло 1 цикл. Измерение углов смачивания и скатывания проводили с шагом в 5 циклов такого воздействия. В результате проведенных исследований смачивания из рисунка 2 видно, что алюминий, модифицированный сополимерами глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов, показывает достаточно высокую стабильность супергидрофобного состояния с сохранением контактных улов выше 150° после 25-40 циклов абразивного воздействия. При этом углы скатывания увеличиваются до 35-40°, что говорит об изменении шероховатости.



Рис. 2. Зависимость контактных углов (КУ) и углов скатывания (УС) от количества циклов абразивного воздействия для образцов алюминия, модифицированных: а) поли-(ГФИМ-со-ГМА); б) поли-(ГФБМ-со-ГМА).

Действительно, на изображениях СЭМ (рис. 3) текстурированной поверхности алюминия видно, что в результате обработки абразивом шероховатость поверхности претерпевает локальные изменения. Как видно из рисунка 3 в, происходит частичное разрушение микроразмерной шероховатости в точках контакта груза и поверхности образца, сопровождающееся образованием более сглаженных структур. Однако на остальных участках сохраняется мультимодальная шероховатость поверхности, благодаря чему покрытия способны сохранять гидрофобные свойства после абразивного воздействия.



Рис. 3. Изображения СЭМ текстурированной поверхности алюминия: а) x6000, б) x100000; поверхности алюминия, модифицированной поли-(ГФИМ-со-ГМА), после 40 циклов абразивного воздействия: в) x6000, г) x60000.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00717, *16-29-05364* и стипендии Президента РФ молодым ученым СП-1757.2016.1.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и

применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 619-638.

 Shirtcliffe N., McHale G., Atherton Sh., Newton M. An introduction to superhydrophobicity // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. V. 161, Is. 1-2. P. 124-138.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА COMPOSITE MATERIALS OF BASED ON THE LOW-MOLECULAR POLYETHYLENE

Булавка Ю.А., Петровская Ю.С., Ширабордина В.С.

Bulauka Yu,, Piatrouskaya Yu,, ShirabordinaV.

Республика Беларусь, Полоцкий государственный университет, ulia-1917@yandex.by

Изучены свойства низкомолекулярного полиэтилена, экспериментально определены современные альтернативные направления его промышленного использования в получении нефтяных композиций различного назначения (депрессорной присадки в печное топливо, добавки для модифицирования основных свойств дорожных битумов и компонента консервационных смазок).

The properties of low molecular weight polyethylene have been studied. The modern alternative directions of its industrial use in obtaining oil compositions for various purposes have been experimentally determined (depressor additive in furnace fuel, additives for modifying the basic properties of road bitumen and a component of conservation lubricants).

Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – малотоннажный продукт, сопутствующий изготовлению полиэтилена высокого давления низкой плотности. Продукт состоит из смеси насыщенных углеводородов преимущественно нормального строения с 10–20 атомами углерода, имеет высокую температуру вспышки (выше 250 °C) и низкую зольность (менее 0,1% масс.), мазе- или воскоподобное вещество от белого до серовато-желтого цвета без посторонних включений и структурированного полимера. Средняя молярная масса находится в пределах 1–5 тыс. г/моль, бимодальное молекулярно-массовое распределение – в интервале от 50 до 5250. НМПЭ является аморфно-кристаллическим веществом (степень кристалличности – от 3 до 16%), общее содержание СН₃-групп примерно в 3 раза превышает их количество в полиэтилене высокого давления и составляет 4–8 единиц на 100 атомов углерода. Значительная часть приходится на боковые ответвления, среди которых большую долю составляют этильные и бутильные радикалы. Низкомолекулярный полиэтилен – неполярное, гидрофобное вещество, устойчивое к воздействию воды, солей, некоторых кислот и щелочей. При температуре более 80 °C растворим в алифатических и ароматических углеводородах, мало подвержен действию атмосферных факторов, обладает высокой адгезией к бумаге, дереву, металлу, керамике [1–3]. Рассмотренные свойства НМПЭ указывают на перспективность его применения в получении нефтяных композиций различного назначения.

Выполненные нами исследования показали, что оптимальная концентрация низкомолекулярного полиэтилена как депрессорной присадки в печное топливо, полученного в реакторах автоклавного типа на заводе «Полимир», с температурой каплепадения 75°С для вовлечения в печное топливо составляет 0,05...0,3% масс., депрессия температуры застывания печного топлива 20...40 °С [1]. При этом для получения печного бытового топлива с нормируемой температурой застывания не выше минус 15 °С достаточно вовлекать 0,05% масс. НМПЭ. По депрессорной эффективности он не уступает специально синтезированным дорогостоящим импортным присадкам.

Перспективно использование НМПЭ для модифицирования основных свойств дорожных битумов [1]. Целесообразно производство комбинированной добавки для дорожных битумов, состоящей из

низкомолекулярного полиэтилена и фракции, выкипающей выше 230 °C (пека) тяжелой смолы пиролиза производства «Полимира» и подвергнутых термообработке. Данное направление актуально, так как с 1 мая 2017 г. на территории Республики Беларусь в качестве государственного стандарта на нефтяные дорожные вяжущие введен - ГОСТ 33133-2014, который по сравнению с предыдущим СТБ EN 12591-2010 существенно повышает требования по традиционным параметрам качества дорожного битума. Повышаются требования к температуре размягчения, минимальный порог например у марки БНД 70/100 должен быть выше на 4°C, к температуре хрупкости на 8°C ниже, к изменению свойств битума после старения и другим важным показателям. Всё это требует от нефтеперерабатывающих заводов проводить техническое перевооружение и модернизацию действующих производств с целью выпуска дорожного битума, соответствующего требованиям нового ГОСТа, при этом производство битумов, в отличие от светлых нефтепродуктов, для НПЗ практически прибыли не приносит и подобные модернизации будут нерентабельны.

Модификация битума марки БНД 70/100 комбинированной добавкой с НМПЭ в количестве 1% масс. приводит к увеличению температуры размягчения битума на 2,5% и, как следствие, его теплостойкости. Пенетрация и растяжимость возрастают на 31,1 и 4,8% соответственно, что приводит к уменьшению твердости битума. Увеличение растяжимости битума, позволяет прогнозировать повышение эластичных и склеивающих свойств (когезии). Индекс пенерации, характеризующий термическую чувствительность битумных вяжущих, соответствует по требованиям современного ГОСТ 33133-2014. Дисперсная структура модифицированного битума такой добавкой наиболее приближена к типу золь-гель, оптимальному с точки зрения качества дорожного битума. Температура хрупкости снижается на 4–6 °C, как следствие, дорожное покрытие будет лучше работать в условиях сурового климата и холодной погоды. Увеличение интервала пластичности при вовлечении 1% масс. комбинированной добавки указывает на ее пластифицирующее действие на структуру битума. Таким образом, совместное влияние компонентов комбинированной добавки на структуру битума позволяет значительно повысить его прочность и теплостойкость при повышенных температурах, а также пластичность, эластичность, трещиностойкость, улучшить адгезию к поверхности минеральных материалов, что позволяет прогнозировать высокое качество дорожного покрытия. Предлагаемая 1% -ая комбинированная добавка может эффективно использоваться для доведения основных показателей качества дорожного битума до требований современных стандартов.

НМПЭ стоек к действию коррозионно- и химически агрессивных сред, является водонепроницаемым гидрофобным веществом, проявляет высокую стойкость к атмосферному старению из-за смеси насыщенных углеводородов преимущественно нормального строения в составе. Для растворов полимеров характерны некоторые свойства коллоидных систем [2–5].

Нами синтезированы образцы смазочных композиций на основе НМПЭ, полученного в реакторах автоклавного типа на заводе «Полимир» с температурой плавления около 90 °С и массовой долей летучих веществ не более 0,06% масс. В качестве смягчителей для снижения вязкости композиций использованы различные по свойствам дисперсионные среды, произведенные на «Нафтане»: вакуумный дистиллят четверного погона с установки вакуумной трубчатки, продукт остаточный с установки мягкого гидрокрекинга, продукт остаточный гидрокрекинга процесса «Юникрекинг», экстракт дистиллятный с установки селективной очистки фенолом, экстракт остаточный с установки селективной очистки фенолом. Смазочные композиции оказались устойчивы к расслоению, однако для них характерен период созревания структуры до 10–15 дней в течение которых постепенно повышается вязкость, при этом макромолекулы связываются в ассоциаты под воздействием кислорода и достигается равновесная коллоидная структура исследуемых образцов. Современными инструментальными методами анализа установлено, что синтезированные смазочные композиции на основе НМПЭ по физико-химическим и эксплуатационным имеют сходства с существующими, промышленно выпускаемыми углеводородными свойствам консистентными смазками – антифрикционной химически стойкой ЦИАТИМ-205 (ГОСТ 8551).

консервационными ГОИ-54п (ГОСТ 3276) и ПВК (ГОСТ 19537), также похожи на канатные и вакуумную смазки.

Определены основные эксплуатационные показатели, оцениваемые для консистентных смазок. Результаты анализа показали, что по большинству показателей синтезированные смазки на основе НМПЭ с остаточными продуктами гидрокрекинга низкого и высокого давления сходны с антифрикционной химически стойкой ЦИАТИМ-205, замешанные с вакуумным дистиллятом четверного погона – с морозостойкой смазкой ГОИ-54п, а композиции с дистиллятным и остаточными экстрактами аналогичны по свойствам с консервационной смазкой ПВК.

Верхний температурный предел смазочных композиций на основе НМПЭ находится в рамках 50– 60°С, для чего концентрация дисперсионной среды должна составлять не более 30% масс. При испытании данных смазок на морозостойкость после 5 часов выдержки при –60 °С не обнаружено трещин и отслаивания от поверхности пластинок, хрупкость не выявлена, смазки оставались пластичными и липкими.

Анализ химической стойкости, оцениваемой по ГОСТ 21068-75, показал, что в течение 30 суток образцы, погруженные в 10%-е водные растворы соляной и серной кислот, щелочи и соли, не подвержены изменению массы и внешнего вида (отсутствуют трещины, вздутия, отслоения).

Сравнение химмотологических характеристик показало, что по комплексу физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированные смазки на основе НМПЭ отвечают требованиям, предъявляемым к антифрикционным и консервационным смазкам типа ЦИАТИМ-205, ГОИ-54п и ПВК, однако исходные компоненты для их приготовления дешевле, чем у промышленно производимых смазок.

Выпуск композиционных материалов с использованием сырья неквалифицированного применения низкомолекулярного полиэтилена позволит расширить ассортимент депрессорных присадок в печное топливо, добавок для модифицирования основных свойств дорожных битумов и консервационных смазок, и при этом снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Нефтяные композиции на основе низкомолекулярного полиэтилена/ Булавка Ю. А., Покровская С. В.,Сыцевич В. И., Ширабордина В.С., Петровская Ю.С.// Наука и инновации. 2017. Т. 6. № 172. С. 31-33.
- Получение композиционных материалов на основе отходов нефтехимии и нефтепереработки/ Булавка Ю. А., Покровская С.В., Петровская Ю. С., Ширабордина В.С., Сыцевич В. И.// Нефтехимический комплекс. Научно-технический бюллетень. Приложение к журналу «Вестник Белнефтехима» - №1(16) – 2017г.-С.10-12
- Булавка, Ю.А. Смазочные композиции на основе отходов производства /Ю.А. Булавка, С.В. Покровская// Материалы IX Международного промышленно-экономического форума «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе» (24-25 ноября 2016 года, г. Москва) – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016г.-С. 133-134.
- 4. Покровская, С.В. Пластичные смазки на основе низкомолекулярного полиэтилена завода «Полимир» ОАО «Нафтан» / С.В. Покровская, Н.В. Ощепкова, Ю.А. Булавка // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, промышленность. Прикладные науки. 2009. № 8. -С. 173-176.
- Покровская, С.В. Смазочные композиции на основе отходов производства/ С.В. Покровская, Ю.А. Булавка //Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: сборник материалов Всероссийской научнотехнической конференции с международным участием. – В 2 т. – Т. 1. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2015. –С. 380-382.
- Рациональная утилизация отхода производства низкомолекулярного полиэтилена для модифицирования свойств нефтепродуктов/ Петровская Ю.С., Сыцевич В. И., Ширабордина В. С., Булавка

Ю. А. //XII Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2017». – Астана: 2017.-С. 1131-1136

РАДИОЗАЩИТНЫЕ СТЕКЛА ELECTROMAGNETIC SHIELDING GLASSES

Дяденко М.В.

Dyadenko M.V.

Республика Беларусь, Белорусский государственный технологический университет, dyadenko-mihail@mail.ru

Представлены результаты исследований электрофизических характеристик боросиликатных стекол, используемых в качестве радиозащитных.

Изложены сведения о разработке стекол, характеризующихся максимальным показателем ослабления электромагнитных волн CBЧ-диапазона, синтезированных на основе системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂. Исследовано влияние отношений Na₂O/B₂O₃ и SiO₂/B₂O₃ на устойчивость стеклообразного состояния опытных стекол при их градиентной термообработке в интервале температур 600-1100°C, величину их температурного коэффициента линейного расширения.

Определена область составов стекол с максимальными значениями показателя ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона и тангенса угла диэлектрических потерь.

Results of researches of electrophysical characteristics of the borosilicate glasses used as electromagnetic shielding glasses are presented.

Data on the glass development which are characterized by the maximum indicator of weakening of electromagnetic waves of the microwave range synthesized on the basis of the $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ system are stated. Influence of the relations of Na_2O/B_2O_3 and SiO_2/B_2O_3 on stability of a vitreous condition of synthesized glasses at their gradient heat treatment in the range of temperatures of 600–1100°C, the size of their temperature coefficient of linear expansion is researched.

The area of the compositions with the maximum values of the indicator of weakening of electromagnetic radiation of the microwave range, and the tangent of angle of dielectric losses is defined.

Радиозащитными называются стекла, предназначенные для защиты от электромагнитного излучения сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона путем его отражения или поглощения.

В настоящее время все более актуальным становится решение задач по защите от электромагнитных излучений, что обусловлено бурным развитием технологий, связанных с излучением электромагнитной энергии в окружающую среду.

Электромагнитное поле (ЭМП) представляет собой совокупность электрического и магнитного полей, порождающих друг друга при взаимодействии электрически заряженных дипольных и многопольных тел. Действие ЭМП на организм человека связано главным об-разом с частичным поглощением энергии тканями тела, что вызывает тепловой эффект. В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых материалов, предназначенных для защиты от СВЧ-излучения.

Основными механизмами защиты от СВЧ-излучения является отражение, поглощение и многократное отражение. Первичным механизмом защиты является отражение электромагнитного излучения, в то время как для поглощения нужны подвижные носители заряда (электроны или вакансии), взаимодействующие с внешними полями. В результате защита сводится к появлению электропроводности материала, используемого в качестве радиозащитного. Целью работы является разработка составов радиозащитных стекол, обеспечивающих ослабление электромагнитного излучения в диапазоне 1–3 ГГц не менее 7 дБ. Для синтеза такого типа стекол в качестве основы для изучения была выбрана система Na₂O-B₂O₃-SiO₂.

Выбор системы обусловлен необходимостью достижение поставленной цели за счет введения в состав стекол значительных количеств катионов щелочных металлов, которые являются подвижными вследствие того, что они однозарядные.

Синтез опытных стекол осуществлялся в газовой пламенной печи периодического действия при максимальной температуре 1480±20 °C.

Для оценки кристаллизационной способности опытных стекол проведена их градиентная термообработка при максимальной температуре 1100 °С, по результатам которой установлено, что высокой устойчивостью стеклообразного состояния характеризуются стекла с соотношением SiO₂/B₂O₃, составляющим 5,40–6,25.

Плотность опытных стекол определялась методом гидростатического взвешивания, по результатам которого установлено, что данный показатель изменяется в пределах от 2442 до 2577 кг/м³. Выявлено, что с увеличением доли оксидов щелочных металлов, плотность стекол увеличивается, что обусловлено повышением плотности упаковки структурных элементов.

Возможность использования радиозащитных стекол на практике в различных сферах народного хозяйства зависит от величины их температуры начала размягчения, которая определяет рабочий диапазон использования данного типа стекол. Максимальные значения температуры начала размягчения характерны для составов высококремнеземистых малощелочных стекол.

Энергия электромагнитной волны при ее распространении в веществе частично преобразуется в электрическую и тепловую. В связи с этим, радиозащитный материал должен характеризоваться ионной либо электронной проводимостью и иметь термостойкость не ниже 150 °C.

Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определение которого осуществлялось дилатометрическим методом. Определяющее влияние на показатель ТКЛР опытных стекол оказывает содержание Na₂O. Введение оксидов щелочных металлов вызывает заполнение пустот в структуре стекла, препятствующих изгибу связей Si–O и усиливающих их асимметрию, что обуславливает рост ТКЛР. Установлено, что оптимальной с точки зрения получения радиозащитных стекол с требуемым показателем термостойкости является область составов стекол с соотношением Na₂O/B₂O₃, составляющим 1,00–1,33.

Электрофизические свойства (коэффициент стоячей волны и показатель ослабления СВЧ-излучения) опытных стекол в диапазоне 1–3 ГГц определяли волноводным методом. Знание указанных характеристик позволяет оценить исследуемый материал с точки зрения практического использования его в СВЧ-диапазоне.

Установлено, что максимальная величина показателя ослабления наблюдается при частоте 2,50 ГГц. При этом увеличение содержания Na₂O, вводимого взамен SiO₂ вызывает изменение исследуемого показателя в пределах от 0,839 до 2,965 дБ. Дело в том, что одним из источников релаксационных потерь в неорганических полупроводниках являются слабо связанные ионы щелочных металлов. Приложение электрического поля вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего возникает электрический момент, что в свою очередь проявляется в росте величины показателя ослабления.

При изменении содержания B₂O₃, вводимого взамен Na₂O, наблюдается рост исследуемого показателя от 0,739 до 2,844 дБ. При содержании B₂O₃, равном 17,5 мол. %, проявляется минимум на представленных зависимостях.

Коэффициент стоячей волны (КСВ) характеризует способность материала отражать электромагнитное излучение СВЧ-диапазона: чем выше его значение, тем более интенсивной будет степень отражение.

Максимальная величина КСВ наблюдается при частоте 1,84 ГГц. При этом изменение содержания Na₂O, вводимого взамен SiO₂, вызывает рост исследуемого показателя от 3,51 до 7,65. Это обусловлено, повидимому, увеличением плотности упаковки структурных элементов, что согласуется с результатами определения плотности стекол.

Тангенс угла диэлектрических потерь характеризует способность материала рассеивать энергию под воздействием на него электрического поля.

С ростом содержания B_2O_3 тангенс угла диэлектрических потерь изменяется от 0,1718 до 2,2890, причем увеличение частоты поля от 1,84 до 2,50 ГГц вызывает рост tg δ , а от 2,50 до 2,96 ГГц – уменьшение исследуемого показателя.

Определение электропроводности опытных стекол позволяет получить данные о степени их ионной проводимости. Электропроводность опытных стекол определяется содержанием в них щелочных оксидов: чем их больше, тем выше степень ионной проводимости. При увеличении содержания B₂O₃, вводимого взамен Na₂O, электропроводность опытных стекол полиноминально уменьшается от 1,346·10⁻⁷ до 1,159·10⁻⁷. Данный факт обусловлен снижением доли подвижных катионов щелочных металлов, определяемых степень ионной проводимости проводимости опытных стекол.

Химическая устойчивость характеризует способность опытных стекол противостоять воздействию влаги, растворов различных реагентов, которые действуют на его поверхность. Она зависит от химического состава: чем меньше содержание щелочных оксидов, тем оно более химически стойкое. Все опытные стекла относятся к III и IV гидролитическим классам. Максимальная химическая устойчивость характерна для стекол, включающих 17,5 мол. % Na₂O.

Изучение показателей микротвердости опытных стекол позволяет определить технологические параметры их механической обработки: скорость и режим шлифования, полирования, характер резки. Микротвердость также определяет абразивоустойчивость при эксплуатации линз. Максимальные показатели миктротвердости характерны для стекол с постоянным содержанием В₂О₃, равным 15 мол. %.

По результатам исследования стекол системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ в качестве оптимального выбран состав с соотношением SiO₂/B₂O₃, равным 5,4, и Na₂O/B₂O, равным 1,60. Стекло характеризуется устойчивостью стеклообразного состояния при его градиентной термообработке в интервале температур 650–1100 °C, плотность данного стекла составляет 2571 кг/м³, рабочая температура изделия составила 582 °C, ТКЛР – 65,2·10⁻⁷ K⁻¹, термостойкость 130 °C. Стекло характеризуется показателем ослабления электромагнитного излучения в диапазоне 1–3 ГГц, составляющим 3,21 дБ. С целью увеличения показателя ослабления электромагнитного излучения CBЧ-диапазона проведена оптимизация стекла оптимального состава системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ путем замены Na₂O на оксиды Li₂O и K₂O в различных соотношениях.

Экспериментально определено, что максимальный показатель ослабления (9,466 дБ при частоте 2,50 ГГц) наблюдается для стекол с соотношением Na₂O:Li₂O, равным 1:1.

Для возможности использования опытных стекол в качестве остекления зданий или в качестве прозрачных защитных экранов выполнено определение величины их светопропускания. Установлено, что все опытные стекла характеризуются отсутствием значительного поглощения в видимом диапазоне. Исключение составляет лишь область 380–430 нм, где наблюдается незначительное поглощение, обусловленное наличием в составе опытных стекол примесей оксида железа, которые вводятся с сырьевыми компонентами на стадии приготовления шихты.

Таким образом, по результатам исследований в качестве оптимального выбран состав стекла с соотношением SiO₂/B₂O₃, равным 5,4, (Na₂O+Li₂O)/B₂O, равным 1,6O, и Na₂O:Li₂O, равным 1:1. Стекло разработанного состава характеризуется отсутствием видимых признаков кристаллизации, плотностью 2548 кг/м³, показателем ослабления 9,466 ГГц, что соответствует 9 % прошедшего электромагнитного излучения, величиной ТКЛР 58,7·10⁷ К⁻¹, микротвердостью 4051 МПа и может быть рекомендовано в качестве

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОСФЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМ МОДИФИКАТОРОМ

ELASTOMER THERMAL PROTECTIVE MATERIALS CONTAINING MICROSPHERES MODIFIED BY ELEMENTOORGANIC MODIFICATOR

Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А., Кочетков В.Г., Пудовкин В.В. Kablov VF, Novopoltseva OM, Keybal NA, Kochetkov VG, Pudovkin V.V.

Россия, Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», 404121, Волжский, ул. Энгельса, 42а, www.volpi.ru, e-mail: geminy-i@mail.ru Russia, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) of the Volgograd State Technical University, 404121, Volzhsky, ul. Engels, 42a, www.volpi.ru, e-mail: geminy-i@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрено влияние введения алюмосиликатных микросфер, обработанных элементорганические модификатором, на величину эффекта Пейна, физико-механические, теплофизические и огнетеплозащитные характеристики эластомерных огнетеплозащитных материалов. Показано, что использование предварительно модифицированных микросфер позволяет повысить степень взаимодействия каучук-наполнитель и повысить содержание модификатора, регулирующего структуру образующегося кокса при высокотемпературном воздействии, в межфазную границу. Кроме того, используемый модификатор позволяет повысить когезионную прочность исследуемых покрытий и способен усилить адгезию покрытия к подложке.

Ключевые слова: эластомеры, покрытия, наполнители, модификатор, эффект Пейна, микросферы, адгезия, когезионная прочность

Annotation. The effect of the introduction of aluminosilicate microspheres treated with an elementoorganic modifier on the value of the Payne effect, the physico-mechanical, thermophysical and fire- thermalproof characteristics of elastomer thermal protective materials was considered. It is shown that the use of pre-modified microspheres makes it possible to increase the degree of interaction of the rubber-filler and to increase the content of the modifier that regulates the structure of the formed coke at high-temperature impact into the interphase boundary. In addition, the modifier used increases the cohesive strength of the coatings under investigation and is able to enhance the adhesion of the coating to the substrate.

Keywords: elastomers, coatings, fillers, modifier, Payne effect, microspheres, adhesion, cohesive strength

Введение. Огнетеплозащитные эластомерные покрытия применяются для защиты конструкций специального назначения в ракетной, авиационной и морской технике от высокотемпературного воздействия. Работа данных изделий при экстремальных температурах происходит не только в статических, но и в динамических условиях, когда особую важность приобретают процессы взаимодействия эластомернаполнитель и наполнитель-наполнитель. Обычно взаимодействие наполнитель-наполнитель или образование пространственной сетки оценивают по величине эффекта Пейна, т.е. по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и повышению динамического модуля упругости при высокой деформации. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью диспергирования агломератов активного наполнителя, а величина максимальной за цикл деформации – с вязкостью материала в начале нагружения и, тем самым, с пиковой нагрузкой (например, в момент загрузки вальцов).

Важными параметрами огнетеплозащитных материалов являются их плотность и теплопроводность.

Снижение этих показателей при сохранении остального комплекса свойств материалов – сложная и многофакторная задача. Одно из перспективных направлений ее решения – использование полых алюмосиликатных микросфер, обладающих малой плотность и теплопроводностью. Алюмосиликатные полые микросферы (МСФ) входят в состав огнезащитных покрытий, высокопрочных легких бетонов, теплоизоляционной керамики.

Экспериментальная часть. Исследовалось влияние введения модифицированных алюмосиликатных микросфер (МСФ) на эффект Пейна в резинах на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащих 30 масс. ч. наполнителя (БС-120) и серную вулканизующую группу. Как было показано ранее [Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Пудовкин В.В. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 2 с. 236-240], введение микросфер приводит к увеличению эффекта Пейна на 20-30 %, что говорит о возрастании взаимодействия наполнитель-наполнитель в матрице каучука.

Для улучшения распределения микросфер и повышения степени взаимодействия между МСФ и полимерной матрицей проводилась предварительная обработка МСФ фосфорборазотсодержащим олигомером (ФЭДА). Это позволяет образовать на поверхности МСФ защитную пленку, а также улучшить теплозащитные характеристики всей композиции в целом, т.к. ФЭДА является ингибитором горения. Обработка микросфер проводилась раствором ФЭДА в ацетоне с последующей сушкой до постоянной массы. Массовое соотношение микросферы : ФЭДА составляет 1:3. что является оптимальным, т.к. при дальнейшем его увеличении происходит значительное снижение физико-механических показателей эластомерной композиции, а при меньших дозировках не обеспечиваются огнетеплозащитные характеристики.

Обработка поверхности МСФ ФЭДА приводит к видимому увеличению диаметра микросфер. Для того чтобы установить характер взаимодействия поверхности микросфер и модификатора, обработанные МСФ промывались растворителем, после чего проводилось исследование элементного состава поверхности.

О протекающих процессах химической модификации поверхности свидетельствует появление пиков азота и фосфора на элементограммах. Отсутствие пиков бора объясняется невозможностью их фиксации с помощью электронного микроскопа «Versa 3D». Наличие пиков алюминия и кремния может быть связано с тем, что ФЭДА образует на поверхности МСФ не сплошную пленку.

При введении в состав эластомерной композиции микросфер, обработанных элементоорганическим модификатором наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель (MDR 3000 Professional).

Повышение степени взаимодействия каучук-наполнитель зависит от способа введения ФЭДА. Наибольшим эффектом обладает не совместное введение, а предварительная обработка поверхности МСФ раствором ФЭДА или СВЧ-обработка смеси МСФ и ФЭДА.

Также при СВЧ-обработке наблюдается повышение эластической составляющей модуля сдвига при высоких амплитудах деформации, что может быть объяснено увеличением вклада в модуль гидродинамического эффекта, взаимодействия полимер-наполнитель и «структуры внутри каучука» при добавлении модификатора.

Такое изменение свойств может быть связано с протекающим поверхностно-химическим взаимодействием ФЭДА и МСФ. При мягком температурном воздействии, возможно возникновение координационной связи у азота, с образованием соединения, подобного четвертичным аммониевым солям, и возникновение водородных связей между гидроксогруппами алюмосиликата и активными водородами модификатора.

Для оценки влияния используемого модификатора на огне-теплозащитные характеристики материала определялась зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени. На

поверхности образца диаметром 100 мм и толщиной 10 мм создавалась температура порядка 2000 °С. Скорость линейного горения определялась в соответствии с ГОСТ 28157-89.

Введение МСФ, обработанных ФЭДА, позволяет увеличить время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °C на 50-60 % по сравнению с контрольным образцом и на 11-19 % по сравнению с образцом, содержащим необработанные микросферы, при это снижается скорость линейного горения на 10 % и 5 % соответственно и снижается потеря массы до 37 %. Наличие ФЭДА повышает когезионную прочность материала на 3-6 % и соответственно повышается прочность кокса на отрыв в условиях эрозионного уноса на 4-7 %.

Выводы. Таким образом, установлено, что при введении полых алюмосиликатных микросфер, обработанных элементоорганическим модификатором, наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель. Следовательно, при оптимальном подборе соотношения каучукмикросферы-ФЭДА возможно образование дополнительных сшитых структур в межфазном слое способствующих повышению прочности коксового слоя в условиях эрозионного уноса и отрыва материала высокоскоростным газовым потоком.

Наличие ФЭДА обеспечивает повышение когезионной прочности композиции и прочности кокса на отрыв в условиях эрозионного уноса и позволяет прогнозировать повышение адгезии покрытия к подложке, за счет функциональных групп модификатора, что подтверждалось ранее при исследовании различных адгезионных композиций, содержащих ФЭДА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 201-2019 гг. (проект 4.7491.2017/БЧ) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012-2016 гг.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИН-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА METHODS FOR THE PREPARATION OF WATER-SOLUBLE PHTHALOCYANINE-POLYMER COMPOSITIONS BASED ON CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYVINYLPYRROLIDONE

Макаревская Т.Ю., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.

Makarevskaya T.Yu., Pechnikova N.L., Ageeva T.A.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, e-mail: tageeva@isuct.ru

Нами были получены водорастворимые композиты на основе карбоксиметилцеллюлозы и поливинилпирролидона, содержащие тетрахлорзамещенный фталоцианин меди. Предложено несколько способов приготовления водорастворимых фталоцианин-полимерных композитов: метод механохимической активации и взаимодействия макрогетероциклического соединения с полимерами непосредственно в водном растворе. Установлено, что наиболее подходящим полимером для получения водорастворимых композиций с металлофталоцианином является карбоксиметилцеллюлоза. Растворный способ получения водорастворимых систем как на основе карбоксиметилцеллюлозы, так и поливинилпирролидона, содержащих металлокомплекс фталоцианина, является более эффективным по сравнению с методом механохимической активации.

Water-soluble composites containing tetrachloro-substituted copper phthalocyanine based on carboxymethylcellulose and polyvinylpyrrolidone have been obtained. Several methods of preparing water-soluble phthalocyanine-polymer composites have been proposed. These are methods of mechanochemical activation and

interaction of a macroheterocyclic compound with polymers directly in an aqueous solution. It is found that carboxymethylcellulose is the most suitable polymer for the preparation of water-soluble compositions with metallphthalocyanine. The method of macrocycle interaction with polymers in an aqueous solution for the preparation of water-soluble polymer systems containing a phthalocyanine metal complex with carboxymethylcellulose and polyvinylpyrrolidone is more efficient than mechanochemical activation method.

Соединения фталоцианинов с полимерами представляют интерес в качестве перспективных функциональных материалов [1-3]. Особое значение в исследованиях таких структур имеет получение водорастворимых композиционных материалов на основе фталоцианинов и их металлокомплексов. Придать растворимость в водных средах этим соединениям можно за счет иммобилизации их на водорастворимые полимеры-носители или солюбилизации в матрицу водорастворимого полимера [4]. Нами были получены водорастворимые фталоцианин-полимерные системы методом механохимической активации и методом взаимодействия макрогетероциклического соединения с водорастворимыми полимерами непосредственно в водном растворе. В качестве объектов исследования были выбраны тетрахлорзамещенный фталоцианин меди и водорастворимые полимеры: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и поливинилпирролидон (ПВП). Для расширения концентрационного диапазона водорастворимости фталоцианин-содержащего композита использовали ультразвуковое воздействие на водные растворы фталоцианин-полимеров. Содержание тетрахлорфталоцианината меди в композитах, приготовленных разными способами и на основе различных водорастворимых полимеров контролировали спектрофотометрически. Было отмечено, что с увеличением концентрации тетрахлорзамещенного фталоцианина меди в композитах интенсивность полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП) их водных растворов увеличивается, но при достижении максимальной концентрации содержания фталоцианината меди в водорастворимой фталоцианин-полимерной композиции происходит снижение интенсивности полос в ЭСП водных растворов и наблюдается образование взвеси в объеме раствора. За счет ультразвукового воздействия на растворы фталоцианин-полимерных систем удалось увеличить максимальное значение концентрации металлофталоцианина в системе и уменьшить время процесса без снижения интенсивности полос в ЭСП.



Рис. 1. Изменение полос ЭСП водных растворов композитов тетрахлорзамещенного фталоцианина меди с КМЦ при увеличении концентрации макрогетероцикла в составе композита: 1-полученных механохимическим способом, 2-полученных механохимическим способом с использованием ультразвукового воздействия, 3-полученных методом взаимодействия в водном растворе (концентрация постоянна, увеличивается время взаимодействия).

Было установлено, что при получении водных растворов композитов вышеописанными способами наиболее подходящим полимером для получения водорастворимых композиций с тетрахлорзамещенным фталоцианином меди, способных растворяться в воде и находиться в стабильном растворенном состоянии без выпадения макроцикла из раствора, является КМЦ. При использовании данного полимера удалось добиться максимально возможной концентрации металлокомплекса фталоцианина в приготовленных системах, при которой макрогетероцикл не выпадает из раствора (рис.1). Кроме того, отмечено, что получение композитов, растворяющихся в водных средах, на основе водорастворимого полимера и производного фталоцианина растворным способом является более эффективным, но и более затратным по времени по сравнению с методом механохимической активации.

Работа выполнена при Финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 15-03-07548).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. M. Kimura, T. Dakeno, E. Adachi, T. Koyama, K. Hanabusa, H. Shirai // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 7. P. 2423–2433.
- 2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД, 2012. 480.
- 3. M. Kimura, T. Nishigaki, T. Koyama, K. Hanabusa, H. Shirai // React. Funct. Polym. 1996. V. 29. № 2. P. 85–90.
- 4. О. И. Койфман, Т. А. Агеева. Порфиринполимеры М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 194 с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫМИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ

ELECTRODEPOSITED POLYMER COATINGS MODIFIED WATER-INSOLUBLE METALLOPORPHYRINS

Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И. Morokhina A.K., Bespalova G.N., Larin A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I. *Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, kraska@isuct.ru*

Исследована возможность модификации водоразбавляемых композиций для электроосаждения на основе лака КЧ-0125 нерастворимыми в воде металлопорфиринами. Разработана технология введения модифицирующих добавок в состав водных композиций. Проведена оптимизация параметров процесса электроосаждения на стальную поверхность. Представлены сравнительные результаты определения величины гель-фракции покрытий, отверждённых при различных температурах. Проведена оценка физикомеханических и противокоррозионных свойств электроосажденных покрытий.

Modification of water-thinnable compositions for electrodeposition on the base of lacquer KCh-0125 insoluble in water metalloporphyrins are investigated. Technology the introduction of modifying additives in the composition of the aqueous compositions is developed. Optimization of process parameters of electrodeposition on steel surface carried out. Comparative results of determining the amount of gel-fractions of coatings cured at different temperatures are presented. Evaluation of physical and mechanical and corrosion properties of electrodeposited coatings carried out.

Одной из основных тенденций развития современной лакокрасочной промышленности является стремление уменьшить или полностью исключить применение токсичных, пожароопасных и достаточно дорогих органических растворителей. Это привело к созданию водоразбавляемых материалов, порошковых красок и лакокрасочных систем, полимеризующихся непосредственно на защищаемой поверхности.

Основное назначение полимерных покрытий состоит в защите металлических изделий от коррозии и придании им красивого внешнего вида. Наиболее полно реализовать защитный, антикоррозионный потенциал полимерных, лакокрасочных покрытий можно при использовании современного способа

окрашивания – электроосаждения.

Одним из серьёзных недостатков предлагаемых на рынке водоразбавляемых материалов является высокая температура формирования покрытий на их основе (180...200 °C), что обуславливает повышенную энергоёмкость технологий. В связи с этим актуальной задачей современных технологий является улучшение физико-механических показателей полимерных покрытий, наносимых способом электроосаждения, а также снижение энергоёмкости их получения.

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенных проблем является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицирующих добавок. В качестве таких модификаторов в настоящем исследовании нами были выбраны водонераствормые металлопорфирины природного происхождения [1]. Наличие в их составе иона поливалентного металла позволило предположить возможность снижения температуры структурирования полимерных пленок за счет ускорения процесса окислительной полимеризации при отверждении покрытий.

Модельным плёнкообразователем для анодного электроосаждения был выбран лак КЧ-0125, основным компонентом которого является олигомерный малеинизированный полибутадиен. В качестве модификаторов использовались такие металлопорфирины как никелевый комплекс филлопорфирина (NiPhiP), медный комплекс метилфеофорбида «а» (CuMPP) и кобальтовый комплекс феофитина «а» (CoPh) (рис. 1).



Рис. 1. Модификаторы: 1 – NiPhiP, 2 – CuMPP, 3 – CoPh.

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность солюбилизовать гидрофобные вещества. Именно это свойство изначально было положено в основу разработки технологии введения модификаторов-металлопорфиринов в водоразбавляемые композиции на основе лака КЧ-0125.

При введении любых добавок в состав водоразбавляемых композиций, наносимых на окрашиваемую токопроводимую поверхность методом электроосаждения, необходимо соблюдать ряд специфических требований. В частности, введение добавки не должно изменять в строго определенных пределах свойств водных композиций: электропроводности, величины pH, рассеивающей способности, агрегативной и седиментационной устойчивости. Очевидно, наименьшее влияние на перечисленные свойства олигомерных композиций будет наблюдаться в том случае, когда водонерастворимые модификаторы внедряются в гидрофобное ядро мицеллы плёнкообразователя R(COOH)_α, а не находятся в водной фазе композиции. В то же время достигается пропорциональность их выработки с олигомерным плёнкообразователем, что обеспечит постоянство соотношения плёнкообразователь : модификатор в течение всего времени использования композиции [2].

В ходе исследований была проведена оптимизация параметров процесса электроосаждения на стальную поверхность. Качественный вид пленок наблюдался при напряжении 90 В и времени осаждения 60 сек. Все последующие испытания проводились с образцами, окрашенными при указанном режиме [3]. Известно, что металлопорфирины обладают уникальной способностью координировать вокруг себя молекулы других веществ. Благодаря этой способности они могут оказывать каталитическое влияние на протекание химических, в частности, окислительно-восстановительных процессов [4]. Именно эти процессы в основном ответственны за формирование полимерных покрытий на основе полибутадиенового плёнкообразователя.

Сравнительные результаты определения величины гель-фракции покрытий, отверждённых при температурах 180 и 160 °C представлены в табл. 1.

Режим	иы	Содержание G-фракции (в %) в покрытиях				
отвержд	ения	на основе:				
Т, °С	τ, мин	КЧ-0125 КЧ-0125 +		КЧ-0125 +	КЧ-0125 +	
			CuMPP	CoPh	NiPhiP	
180	30	81,2	88,4	95,2	95,6	
160	30	75,6	79,1	93,9	79,8	

Таблица 1 Влияние металлопорфиринов на процесс отверждения электроосаждённых покрытий

Возрастание величины гель-фракции покрытий указывает на углубление процессов структурирования электроосаждённых плёнок. Поэтому использование указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов в водных композициях для электроосаждения позволяет варьировать температурой или продолжительностью структурирования электроосажденных пленок, а, следовательно, и снизить энергоемкость их производства.

Оценка физико-механических и противокоррозионных свойств электроосажденных покрытий – прочность пленки на удар, на изгиб, твердость, адгезию, солестойкость, щелочестойкость и на водостойкость – проводилась по стандартным методикам, принятым в технологии исследования свойств лакокрасочных покрытий. Как показали результаты исследований снижение температуры отверждения модифицированных покрытий до 160 °C против стандартных 180 °C не ухудшает физико-механические и противокоррозионные свойства покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Койфман О. И., Агеева Т. А. Порфиринполимеры. М.: Издательство физико-математической литературы, 2006. – 194 с.
- [Тагиров А.Р., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебеденко А.О. Модификация электроосажденных лакокрасочных покрытий макрогетероциклическими соединениями. // Дизайн. Материалы. Технология. №5 (25), 2012, с. 30-33.
- 3. Г.Н. Беспалова, А.Н. Ларин, Т.А. Агеева, О.И. Койфман, А.К. Морохина, К.Е. Моисеева. Модификация водных полимерных композиций для электроосаждения металлопорфиринами. // Химия и технология органических веществ. Тонкие химические технологии. Т. 11, № 3, 2016, с. 79-85.
- 4. Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. Каталитическое действие кобальтовых и никелевых комплексов порфиринов и их иммобилизатов в реакции эпоксидирования стирола. // Известия вузов. Химия и хим. технология 2004. Т. 47, № 2, 2004, с. 146 149.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ТЕРМИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ BPDA-P3 И ABPDA-P3 INVESTIGATION OF THERMAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF TWO THERMOSTABLE POLYIMIDES BPDA-P3 AND ABPDA-

P3. FULL-ATOMIC MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

Назарычев В.М.¹, Добровский А.Ю.², Ларин С.В.¹, Кенни Х.М.^{1,3}, Люлин С.В.^{1,2} Nazarychev V.M.¹, Dobrovskiy A.U.², Larin S.V.¹, Kenny J.M.¹³, Lyulin S.V.¹² *1 - Россия, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 2 - Россия, Санкт-петербургский государственный университет 3 - Италия, Университет Перуджи паzarychev@imc.macro.ru*

Методом атомистической молекулярной динамики исследованы термические и динамические свойства термопластичных полиимидов aBPDA-P3 и BPDA-P3. В работе воспроизведена наблюдаемая в эксперименте разница между температурами стеклования исследуемых полиимидов. Показано, что отличие термических характеристик исследуемых полиимидов связано с замедлением локальной ориентационной подвижности в диангидридном фрагменте ПИ aBPDA-P3.

The full-atomic molecular dynamics simulations have been carried out to investigate thermophysical and local dynamics of thermostable polyimides (PI) BPDA-P3 and aBPDA-P3. It was shown, that molecular dynamics can qualitative predict difference between glass transition temperatures of studied polyimides. The difference between thermophysical properties of PI BPDA-P3 and aBPDA-P3 is caused by slowing down of local orientation mobility in dianhydride fragment of PI aBPDA-P3.

Полиимиды (ПИ) – это класс теплостойких гетероциклических полимеров, широко используемых в автомобиле-, ракето- и машиностроении, при создании современных конструкционных материалов. Большой интерес к ПИ вызван тем, что материалы на их основе обладают повышенной термо- и теплостойкостью, а также химической устойчивостью [1]. Известно, что даже небольшая модификация в химическом строении ПИ может приводить к существенному изменению их эксплуатационных характеристик [1]. С этой точки зрения для синтеза новых ПИ, обладающих заданными характеристиками, требуется понимание связи их свойств с химической структурой.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом атомистической молекулярной динамики исследованы термические и динамические свойства двух термопластичных ПИ: аморфного aBPDA-РЗ и частично-кристаллизующегося BPDA-P3 на основе диамина 1,4-бис[4-(4-аминофенокси)фенокси]бензола (РЗ) и двух диангидридов 2,3',3,4'-бифенилтетракарбоновой (aBPDA) и 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой (BPDA) кислот, Рис. 1.



Рис. 1. Химическая структура повторяющегося звена термопластичных полиимидов aBPDA-P3 (сверху) и BPDA-P3 (снизу).

Создание равновесной конфигурации блочных образцов термопластичных ПИ aBPDA-P3 и BPDA-P3 проводилось в течение микросекундного компьютерного моделирования с помощью ранее разработанной методики [2]. В начале 27 частично-свернутых полимерных цепей со степенью полимеризации равной 8 помещались случайным образом в периодическую ячейку, так чтобы не образовать пересечений и зацеплений. Далее проводилось сжатие системы длительностью 26 нс. Для снятия остаточных напряжений после сжатия был выполнен отжиг, включавший три цикла понижения и повышения температуры от 800 К до 300 К. После отжига проводилось моделирование в течение 1.5 µс при температуре 600 К, за время которого средние размеры полимерных цепей достигали своих предельных значений, хорошо согласующихся с проведенными теоретическими оценками. Для расчета термических характеристик образцы были охлаждены от 800 К до 290 К. В течение процедуры охлаждения был выполнен анализ локальной ориентационной подвижности различных фрагментов повторяющихся звеньев двух исследуемых полиимидов. Для этого был выполнен расчет автокорреляционной функции нормалей к поверхности различных фениленовых и фталимидных колец в виде полиномов Лежандра первого порядка. Оценка времен релаксации нормалей была выполнена с помощью аппроксимации временных зависимостей автокорреляционных функций с помощью феноменологического выражения Кольрауша-Вильямса-Ваттса (растянутых экспонент).

В моделировании удалось воспроизвести наблюдаемое в эксперименте соотношение между температурами стеклования *T*_g полиимидов *T*_g^{авРОА-P3} > *T*_g^{вРОА-P3} [3, 4]. Обнаружено, что значения их коэффициентов термического объемного расширения в стеклообразном состоянии отличаются незначительно. Анализ температурных зависимостей времени релаксации нормалей к поверхности фениленовых и фталимидных колец, расположенных в диаминных и диангидридных фрагментах, показал, что температурные зависимости времени релаксации нормалей к поверхности фениленовых колец, расположенных в диаминных и диангидридных фрагментах, показал, что температурные зависимости времени релаксации нормалей к поверхности фениленовых колец, расположенных полиимидов, практически не отличаются между собой. При этом локальная ориентационная подвижность гетероциклических колец в диангидридном фрагменте ПИ аВРDA-P3 значительно снижена по сравнению с локальной подвижностью фрагментов диангидрида ВPDA-P3 и ВPDA-P3 может быть обусловлена сниженной локальной ориентационной подвижностью в диангидридном фрагментом фрагменте ПИ аВPDA-P3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Договора 14.W01.17.2140-МК. Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, суперкомпьютеров «Ломоносов-1» и «Ломоносов-2» и суперкомпьютера МВК НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:.

- Бессонов М.И., Коттон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Nazarychev V.M., Larin S.V., Yakimansky A.V., Lukasheva N.V., Gurtovenko A.A., Gofman I. V., Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Kenny J.M., Lyulin S. V. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2015, 53, 912.
- Hegde M., Lafont U., Norder B., Picken SJ., Samulski E.T., Rubinstein M., Dingemans T. Macromolecules. 2013, 46, 1492.
- 4. Hegde M., Lafont U., Norder B., Samulski E.T., Rubinstein M., Dingemans TJ. Polymer. 2014, 55, 3746.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПЕРФТОР-1,3-ДИОКСОЛОВ И ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF PERFLUORO-1,3-DIOXOLES AND PERFLUOROPROPYLVINYL ETHER COPOLYMERS

Ю.Е. Погодина¹, С.И. Молчанова², Е.В. Полунин¹, И.В.Заварзин¹, В.И. Соколов² Yu.E.Pogodina¹, S.I.Molchanova², E.V.Polunin¹, I.V.Zavarzin¹, V.I.Sokolov² *Россия, 1 - ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН,* 2 - ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН yulia jwr@rambler.ru

Описаны условия синтеза аморфных гомо- и сополимеров перфторпропилвинилового эфира и перфтор-2,2-диалкил-1,3-диоксолов термической радикальной полимеризацией при давлениях от 7 до 11 тысяч атмосфер и изучены их оптические свойства.

The conditions for synthesis of amorphous homo- and copolymers of perfluoro(propyl vinyl ether) and perfluoro-2,2-dialkyl-1,3-dioxoles by thermal radical polymerization at pressure of 7000-11000 atm are described and the optical properties of polymers are studied.

Полимерные материалы со сверхвысокой оптической прозрачностью и сверхнизким показателем преломления в телекоммуникационных областях спектра востребованы при создании оптических волокон [1] и оптических шин передачи данных на основе массивов волноводов для микропроцессорных вычислительных устройств [2,3]. Методом сверхвысокого давления без инициаторов синтезированы аморфные гомо- и сополимеры перфтор-2,2-диалкил-1,3-диоксолов и перфторпропилвинилового (ПФПВЭ) эфира. Сополимеры имеют молекулярную массу 6×10⁴ - 2×10⁵ ат. ед., обладают высокой оптической прозрачностью вблизи 0.85, 1.3 и 1.5 мкм и очень низким показателем преломления n = 1.293 – 1.314 на длине волны λ = 632.8 нм. Они способны к пленкообразованию и перспективны для использования в качестве оболочки оптических волокон и волноводов. Методом центрифугирования изготовлены аморфные пленки толщиной 1 – 8 мкм из растворов перфторированных сополимеров в перфтордекалине.



<u>1</u>

Параметры процесса синтеза сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола <u>1</u> и ПФПВЭ при сверхвысоком давлении. [η] – характеристическая вязкость.

N⁰	Диоксол	Эфир	T, ⁰C	Время,	P,	Выход	%	[η],
	% об.	% об.		ч	МПа	%	ПФПВЭ в	мл/мг
							полимере	
1	100	0	50	2	1000	58	0	0.078
2	90	10	44	8	700	61	6	0.081
3	80	20	70	6,5	1000	45	21.5	0.075
4	90	10	50	5	700	81	26.5	0.082
5	50	50	150	8	1100	66	37	0.023
6	50	50	100	5	1000	61	39	0.047
7	35	65	150	5	1000	60	43	0.043

8	50	50	100	5	1000	38	46	0.059
9	25	75	150	5	1000	51	60.5	0.064
10	10	90	100	8	1000	61	66	0.037
11	5	95	150	7	1100	66	76	0.046
12	0	100	150	7	1100	73	100	0.031
13	13 TeflonAF 1600							0.117



Зависимость усредненного показателя преломления п = (n_{TE} + n_{TM})/2 сополимеров ПФДД/ПФПВЭ на длине волны 632.8 нм от молярной концентрации х перфторпропилвинилового эфира.

Тем же методом были изготовлены сополимеры ПФПВЭ и двух других диоксолов, <u>2</u> и <u>3</u>, которые показали аналогичные свойства, однако индекс рефракции у них был на 0.02 – 0.03 выше, чем у сополимеров диоксола <u>1</u>.



Спектр поглощения сополимера диоксола 1 и ПФПВЭ в ИК области (Фурье-спектрометр Shimadzu 8400). Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-29-05407.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- M.C.J. Lagre, L. Poladian, G.W. Barton, M.A. van Eijkelenborg. Microstructured polymer optical fibers. Springer Science + Business Media, LLC, 2008.
- L. Eldada, L.W. Shacklette. Advances in polymer integrated optics. IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. Vol. 6, No. 1, pp. 54 - 68, 2000.
- 3. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, С.М. Игумнов, С.И. Молчанова, А.Г. Савельев, А.А. Тютюнов, Е.В. Хайдуков, К.В. Хайдуков, В.Я. Панченко. Разработка элементной базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств на основе новых полимерных материалов. Вестник РФФИ, 2014, № 3 (83), С. 82.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ BIODEGRADABLE MATERIALS USING RECYCLED POLYMERS

М.В.Подзорова^{1,3}, Ю.В.Тертышная^{2,3}, А.А. Попов^{1,2}

M.V. Podzorova^{1,3}, Yu.V. Tertyshnaya^{2,3}, A.A. Popov^{1,2}

1 - Россия, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

2 - Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

3 - Россия, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ mariapdz@mail.ru

Работа посвящена изучению воздействия различных факторов окружающей среды таких, как вода, кислород и ультрафиолет на композиции на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности с добавлением окисленного полиэтилена как аналога вторсырья. Установлено, что на композиции полилактид – полиэтилен на первом этапе значительное воздействие оказывает влага и ультрафиолет. Установлено, что полилактид окисляется медленнее, чем полиэтилен.

The work is devoted to study the effects of different environmental factors such as water, oxygen and, light composition based on polylactide and polyethylene of low density with the addition of oxidized polyethylene, as an analog of recycled materials. Established that in the composition polylactide – polyethylene at the first stage the significant impact of moisture and UV light. It is found that polylactic acid is oxidized slower than polyethylene.

Отходы полимерных материалов составляют сотни миллионов тонн ежегодно. Существуют способы минимизировать отходы, для этого стараются наладить малоотходные производства, использовать биопластики и композиции из них [1], усовершенствовать технологию утилизации [2] и, наконец, применять полимерные отходы как вторсырье. В настоящее время активно исследуются биоразлагаемые полимеры такие, как полигидроксибутират, поликапролактон, полилактид (ПЛА) [3].

В данной работе для получения композиций были использованы ПЭНП марки 15803 – 020 (Россия), ПЛА марки 4032D производства компании Nature works (США) и окисленный ПЭНП в количестве 10, 20, 30 мас. % (Т = 90 °С, время окисления 250 часов, р = 750 мм рт ст). Содержание ПЛА в смеси было следующим: 100, 80, 70, 50, 30, 20 мас. %. Композиции были получены в смесителе типа Brabender при T=180±2°С. Измельченный материал подвергали прессованию при 180 °С с помощью ручного гидравлического пресса ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит.

В исследовании были использованы следующие методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), анализ кинетики поглощения воды и кислорода, фотоокисление.

С помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH POLYMA 214 было проведено исследование теплофизических параметров исследуемых композиций, в том числе с окисленным ПЭ (табл. 1).

Соотношение ПЛА/ПЭНП/ПЭ _{окисл} , мас. %	Т плавления, °С (ПЛА/ПЭНП)	∆Н, Дж/г (ПЛА/ПЭНП)	χкр, % (ПЛА/ПЭНП)
30/60/10окисл	165/104	47/40	50/14
30/50/20окисл	165/104	44/41	47/14
30/40/30окисл	165/104	41/47	45/16

Таблица 1. Теплофизические характеристики композиций с окисленным ПЭНП.

Из таблицы 1 видно, что наличие окисленного ПЭ не влияет на Т_{пл} полилактида и полиэтилена. При увеличении содержания окисленного ПЭНП степень кристалличности полиэтилена снижается на 5 – 7 % относительно 100 % ПЭНП. Величина $\chi_{\kappa\rho}$ ПЛА несколько увеличивается при наличии 10 мас. % окисленной фракции полиэтилена, которая, возможно, выступает в роли пластификатора, но при добавлении 20, 30 мас.
% ПЭокисл данного эффекта не наблюдается и $\chi_{\kappa\rho}$ стремится к величине чистого ПЛА.

В процессе изучения кинетики термического окисления полимеров при 110 °С и давлении кислорода 300 мм рт ст было выявлено, что ПЛА имеет низкую степень поглощения кислорода по сравнению с чистым ПЭНП (рис.1). Видно, что ПЭ окисляется в этих условиях значительно быстрее, чем ПЛА.

Также были проведены эксперименты по изучению тройных композиций с окисленным ПЭ (рис. 2). Из рис. 2 видно, видно, что аналог вторичного ПЭ значительно ускоряет начало реакции окисления. Так в исходной смеси 30ПЛА:70ПЭНП для поглощения 0,125 моль/кг кислорода понадобилось 1260 минут, при добавлении в композицию 10 мас. % ПЭокисл смесь поглощает 0,125 моль/кг за 700 мин, а при 30 мас. % ПЭокисл время поглощения до той же глубины сокращается до 570 минут. Это может положительно сказаться на утилизации композиций, в которых используется вторичный полиэтилен.

При фотоокислении после 50 часов (УФ-излучатель VL-6.LC λ=254 нм) отмечается охрупчивание образцов, особенно с преобладающим содержанием ПЛА компонента. Температура плавления ПЛА падает с 165 °C до 152 °C, а в некоторых композициях до 137 °C. Степень кристалличности уменьшается в среднем на 20%, а самое значительное снижение отмечается в композиции 50ПЛА:50ПЭНП – около 30% (рис. 3).



Рис. 1 Кинетические кривые окисления композиций ПЛА:ПЭНП (1 - ПЭНП, 2 - ЗОПЛА:7ОПЭНП, 3 - 5ОПЛА:5ОПЭНП, 4 - 7ОПЛА:ЗОПЭНП, 5 - ПЛА) при температуре 110°С и давлении кислорода 300 мм рт.ст.



Рис. 2 Кинетические кривые окисления композиций ПЛА:ПЭНП с ПЭокисл (1 – ЗОПЛА:40ПЭНП:30ПЭокисл, 2 - ЗОПЛА:60ПЭНП:10ПЭокисл, 3 - ЗОПЛА:70ПЭНП) при температуре 110°С и давлении кислорода 300 мм рт. ст.



Рис. 3 Изменение ПЛА: температуры плавления (а) и степени кристалличности (б) до (черный) и после (серый) воздействия 50 часов УФ.

Изучение кинетики водопоглощения показало, что композиции ПЛА:ПЭНП достаточно гидрофобны, хотя присутствие в композициях окисленного ПЭ увеличивает водопоглощение. Максимальное значение степени водопоглощения – 6-7% (рис.4).



Рис.4 Кинетические кривые водопоглощения образцов ПЛА:ПЭНП.

Выводы

В результате исследования было выявлено, что добавление в композиции окисленного ПЭ не оказывает отрицательного влияния на структуру полимерного материала, но при этом ускоряет процесс окисления композиций, что может положительно сказаться на разрушении материала в окружающей среде. Композиции ПЛА:ПЭНП гидрофобны, а добавление окисленного ПЭ в количестве 30 мас.% увеличивает водопоглощение.

При изучении влияния УФ-излучения выявлено, что процесс фотодеструкции протекает быстрее и глубже в образцах с преобладанием ПЛА, что подтверждают данные ДСК. Таким образом, можно заключить, что композиции на основе полимера из возобновляемого сырья (ПЛА) и вторично переработанного полиэтилена позволит сократить потребление нефти и уменьшить негативное влияние полимерных отходов на экологическую обстановку.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ольхов А.А., Гольдштрах М.А., Шибряева Л.С., Тертышная Ю.В., Иорданский А.Л. Перспективные биоматериалы на основе полигидроксибутирата и двойного этиленпропиленового сополимера для транспорта физиологических сред: фазовая структура // Перспективные материалы. 2015. № 10. С.56.
- Саликов П.Ю. Пиролизная утилизация использованных изделий из полиэтилентерефталата // ЭКиП. 2014. № 3. С.16.
- 3. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu. V., Popov A. A. Environmentally friendly films based on poly(3hydroxybutyrate) and poly(lactic acid): a review // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2014, Vol. 8, №5, pp. 726-732.

БИОАНТИПИРЕНЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ BIO-FLAME RETARDANTS BASED ON THE CHEMICALLY-MODIFIED RENEWABLE RAW RESOURCES

Сахаров П.А. ^{1,2}, Хватов А.В. ^{1,2}, Ломакин С.М. ¹, Миних А.А. ², Варфоломеев С.Д. ¹

Sakharov P.A., Khvatov A.V., Lomakin S.M., Minikh A. A., Varfolomeev S. D.

1 - Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт биохимической физики имени М. Н. Эмануэля Российской академии наук

2 - Россия, Общество с ограниченной ответственностью "НТЦ Татнефть"

Разработаны новые экологически-безопасные интумесцентные антипирены на основе возобновляемого растительного сырья. Результаты полученных исследований позволяют не только решить задачу синтеза новых антипиренов, но и обеспечить решение проблем рационального природопользования и утилизации отходов пищевой индустрии.

New ecologically friendly intumescent flame retardants based on renewable raw materials are developed. Obtained results allow to solve the problem of the synthesis of new flame retardants, as well as to provide the rational environmental management and utilization of the of food industry waste products.

Новым направлением в области разработки экологически-безопасных антипиренов, является создание биоантипиренов из отходов возобновляемого растительного сырья. Это позволяет не только решить задачу синтеза новых антипиренов, но и одновременно решать экологическую проблему утилизации балластных крупнотоннажных продуктов.

Хорошо известно, что окисление (био)органических соединений кислородом в присутствии соединений меди и оснований может применяться в области переработки растительного сырья. Методы окислительной модификации полисахаридов с получением полиоксикислот в качестве основных продуктов достаточно широко применяются на практике, благодаря доступности исходного сырья и высоких потребительских свойств окисленных полисахаридов. Соли полиоксикислот широко применяются в качестве водорастворимых клеев в производстве бумаги, картона, в процессах шлихтования тканей, как компоненты буровых растворов и т.д. Однако, как и для многих других процессов окисления органических соединений, в качестве окислителя полисахаридов до недавнего времени используют гипохлориты и периодаты, перекись водорода, а не газообразный кислород, что связано с низкой активностью кислорода в процессах окисления полисахаридов.

Оригинальный, не имеющий аналогов в мировой практике метод модификации полисахаридов был разработан в Институте биохимической физики РАН. Он основан на каталитическом жидкофазном окислении крахмалсодержащих соединений в щелочных средах газообразным кислородом при 60 – 80° С (Рис.1).



Крахмал

Рис. 1. Схема каталитического жидкофазного окисления крахмалсодержащих соединений.

Были проведены исследования по оценке горючести древесины и целого ряда синтетических полимеров, обработанных антипиреном ОКР, которые показали высокую эффективность снижения процесса горения.

В таблице 1 приведены данные по огневым испытаниям исходного образца сосны и образцов сосны, обработанных антипиреном ОКР по ГОСТ Р 53292-2009.

аблица 1

Образец	Сосновый брусок,	Группа огнезащитной		
	обработанный 30 % водным	эффективности по		
	раствором ОКР	ГОСТ Р 53292-2009		
Исходный сосновый брусок	99.9	-		
Сосновый брусок,	5	1		
обработанный 30 % водным				
раствором ОКР				



Исходные сосновые бруски, обработанные антипиреном перед испытанием Сосновые бруски, обработанные антипиреном после огненных испытаний (ГОСТ Р 53292-2009)



Рис. 2. Зависимость потери массы образцов древесины от количества нанесенных огнезащитных покрытий на основе модифицированных полисахаридов: 1 – окисленный крахмал (высокая степень окисления), 2 – окисленный рис (высокая степень окисления), 3 – окисленный крахмал (средняя степень окисления).

Результаты оценки эффективности огнезащитного действия покрытий на основе окисленного крахмалсодержащего сырья от количества нанесенного реагента, проведенной по принятому стандартному методу (ГОСТ Р 53292-2009), приведены на рис. 2.

Как можно видеть из этого рисунка, все составы уже при однослойном покрытии образцов сосны окисленными крахмальными реагентами (с расходом ОКР 100 г/м²) обеспечивают огнезащиту II группы и достижения ранга трудновоспламеняемой древесины.

С увеличением числа покрытия до 3÷4 (расход ОКР 300÷400 г/м²) потери массы при огневом испытании существенно снижаются и изученные антипирены позволяют получить I группу огнезащиты – трудносгораемую древесину.

В 2016 году в ИБХФ РАН получен новый тип экологически безопасного эффективного биоантипирена на основе биомассы (лигнинсодержащих и целлюлозосодержащих отходов обработки и переработки древесины). Данный антипирен получен также в процессе жидкофазного окисления биомассы в щелочной среде, при температуре, не превышающей 90°С [1 - 3].

Полученный интумесцентный биоантипирен может быть использован как при поверхностном способе обработки путем распыления, так и при введении сухой смеси в качестве композитной добавки в полимерные материалы.

Механизм его огнезащитного действия напрямую связан с эффективным коксообразованием и интумесцентным характером поведения при тепловом воздействии. При этом, образующийся слой пенококса проявляет теплозащитный и барьерный эффект в условиях массопереноса как горючих материалов в зону пламенной реакции, так и кислорода воздуха к поверхности материала.



Рис. 3. Механизм огнезащитного действия интумесцентного биоантипирена.

Для объяснения этого явления нами выполнен синхронный ТГА-ИК-Фурье анализ антипирена в условиях динамического нагревания в аргоне со скоростью 10°/мин. (рис. 3). Исследование показало, что, несмотря на сложный характер процесса термодеструкции антипирена на основе окисленной целлюлозосодержащей биомассы, принципиальными являются три стадии процесса. В целом первая стадия протекает до температуры 290 – 300°С, вторая стадия до 500°С, а третья (высокотемпературная) выше 700°С. На первой стадии термодеструкции, в основном, происходит выделение воды и углекислого газа за счет дегидратации, декарбоксилирования и распада сложноэфирных связей, при этом антипирен вспучивается и уплотняется. На второй стадии происходит термодеструкция основной углеродсодержащей структуры антипирена, сопровождающаяся выделением небольшого количества газообразных продуктов и образованием кокса. На третьей стадии происходит декарбоксилирование коксового углероднеорганического остатка, сопровождающееся выделением CO₂.

В ходе исследований были синтезированы различные образцы окисленных крахмалов, отличающиеся природой и крахмалсодержащего сырья (рис, пшеница и кукуруза). На основании этого были разработаны высокоэффективные рецептуры огнезащитных составов для древесины. Показано, что древесина, обработанная данными огнезащитными составами на основе окисленных полисахаридов, относится к трудно горючим материалам (ГОСТ Р 53292-2009).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Варфоломеев С.Д., Ломакин С.М., Горшенев В.Н., Сахаров П.А., Сахаров А.М., Демин В.Л., Антипирен, способ его получения, способ огнезащитной обработки материалов и способ тушения очага горения, патент RU 2425069 С2, опубл. 27.07.2011
- Sakharov, A.M., Sakharov, P.A., Lomakin, S.M., Zaikov, G.E. Novel Class of Eco-Flame Retardants. Chapter 7, in Polymer Green Flame Retardants ed. By D. Papaspyrides, ELSEVIER, AMSTERDAM - BOSTON - HEIDELBERG – LONDON, p. 255-266, 2014
- Хватов А.В., Сахаров П.А., Ломакин С.М., Попов А.А., Жидкофазное каталитическое окисление биомассы для получения экореактопластов и композитов на их основе, материалы VIII Московского Международного Конгресса Биотехнология: состояние и перспективы развития, 2015

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ УПЛОТНЕНИЯ И ФРАКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРЕССОВОК

INFLUENCE THE SEALING AND FRACTION DYNAMICS OF POLYMER MODEL COMPOSITIONS ON THE STRENGTH PROPERTIES OF PRESSINGS

Соснин А.А., Жилин С.Г., Комаров О.Н., Абашкин Е.Е.,

Sosnin AA, Zhilin SG, Komarov ON, Abashkin EE,

Российская Федерация, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, mail@imim.ru

Предпочтительным способом получения точных отливок сложной пространственной конфигурации является литье по выплавляемым моделям. К недостаткам такого способа относят необходимость исправления усадочных дефектов полимерных моделей, получаемых заливкой модельной массы в пресс-форму. При прессовании порошков полимерной модельной массы усадочные дефекты отсутствуют, точность моделей повышается. В ряде случаев прогнозирование конечных размеров прессовки затруднительно ввиду упругого отклика уплотняемого материала. Регулированием фракции, скорости уплотнения и времени выдержки полимерного материала под нагрузкой достигаются требуемые прочностные и размерные характеристики прессованных моделей. The method of obtaining accurate castings of a complex spatial configuration is lost wax casting. The drawbacks of this method include the need to correct the shrinkage defects of polymer models obtained by pouring the model mass into a press mold. When compressing powders of the polymer model mass, shrinkage defects are absent, the accuracy of the models is increased. In some cases, it is difficult to predict the final dimensions of the pressing because of the elastic response of the compacted material. By regulating the fraction, the compaction rate and the holding time of the polymeric material under load, the required strength and dimensional characteristics of the models are achieved.

Решение проблемы формирования конечных размеров литого металлоизделия при исключении из технологической цепи, или минимизации стадии механической обработки заготовок становится возможным в результате использования специальных технологий литья. Одним из традиционных этапов литья по выплавляемым моделям является получение полимерной модели отливки заливкой жидкой или запрессовкой пастообразной модельной композиции в пресс-форму [1]. Механизм структурообразования и формирования конечных размеров таких изделий в значительной степени определяется теплофизическими особенностями применяемых полимерных композиций. Затвердевание полимера сопровождается появлением усадочных дефектов, снижением размерно-геометрической точности и, как следствие, необходимостью применения механических методов исправления дефектов. Альтернативный вариант получения полимерной выплавляемой модели, предлагаемый в настоящей работе, заключается в прессовании дисперсной композиции, при котором возможно достижение ряда технологических преимуществ, стабильного напряженно-деформированного состояния выплавляемой модели, отсутствие усадочных дефектов [2]. Снижение упругого отклика материала прессовки, появляющегося в ряде случаев, вызывает определенную сложность.

В практике получения отливок повышенной точности известны варианты изготовления выплавляемых моделей, включающие прессование без предварительного нагрева порошка парафина фракции 0,1-1,6 мм, который дозируют в вакууме 95 кПа в пресс-форму в количестве, обеспечивающем получение моделей с пористостью 1,5-3% [3, 4]. Это позволяет устранить усадочные дефекты и расширение модельной массы при ее выплавлении из керамики. Однако при прессовании модельного порошка за счет его трения о стенки пресс-формы сначала происходит его оплавление в периферийных зонах будущей модели, а затем, вследствие межчастичного трения, появляются участки локального разогрева и оплавления материала модели. Это приводит к неравномерному распределению плотности в структуре выплавляемой модели. После разъема пресс-формы и, следовательно, снятия нагрузки, материал модели упруго релаксирует. В связи с этим размеры выплавляемой модели увеличиваются в продольном прессованию направлении на 0,7-1,2%, а в поперечном на 0,3-0,5%. Так, например, поверхностная твердость и плотность выплавляемой модели в зонах, соприкасающихся с пресс-пуансоном выше, чем в противоположных участках. Таким образом, целью работы является определение варианта изготовления выплавляемой модели с равномерным распределении плотности материала, повышение размерной и геометрической точности моделей.

Для реализации цели авторы изготавливали выплавляемые модели путем дозирования порошка модельного материала фракции 0,1-2,5 мм в пресс-форму в количестве, обеспечивающем получение моделей с пористостью 1-12% и прессования в вакууме порошка без предварительного подогрева в вакууме 80-98 кПа. Поверхности разъемов пресс-формы совмещали со скоростью 0,2-1 мм/с, а по завершении прессования пресс-форму выдерживали в нагруженном состоянии 1-10 минут.

Благодаря тому, что модельный материал прессовали в вакууме 80-98 кПа, его плотность распределялась равномерно за счет устранения воздушных «арок» между частицами материала. Вакуум ниже 80 кПа создавать не целесообразно, т.к. это влияет на управляемость процесса уплотнения (уплотнение идет в том числе и за счет создания вакуума. Создание вакуума выше 98 кПа не целесообразно в виду того, что воздушные «арки» не будут устраняться.

Благодаря тому, что поверхности разъемов пресс-формы совмещают со скоростью 0,2-1 мм/с обеспечивается однородная плотность материала в полученной прессованной модели, а также минимальная величина упругого отклика материала прессовки: в среднем на 12-18 % меньше отмеченных выше значений. Экспериментально установлено, что при увеличении скорости с 0,25 мм/с до 5 мм/с напряжение возрастает на 30%.

Опытным путем определено, что совмещение разъемов пресс-формы со скоростью более 1 мм/с приводит к образованию зон переуплотнения в местах контакта модельного материала с пресс-формой, а в ряде случаев к усадочным дефектам ввиду локального разогрева материала. Это приводит к неоднородной плотности материала в объеме полученной прессованной модели. Совмещение разъемов пресс-формы со скоростью менее 0,2 мм/с не приводит к значительному сокращению упругого отклика материала модели.

Экспериментально установлено, что выдержкой прессовки в нагруженном состоянии 1-10 минут по завершении прессования достигается релаксация уплотненного модельного материала.

Схема устройства, с помощью которого реализуется процесс, представлена на рис.1. Устройство содержит пресс-форму 1, в которую засыпан порошок модельного материала 2, пуансон 3, канал 4 для откачки воздуха из пресс-формы 1. Зависимость напряжения от пористости при определении прочности прессовок на сжатие в диапазоне 0 – 12 % пористости представляется убывающей (рис.1). Получение выплавляемых моделей прессованием полимерных порошковых композиций пористостью более 12% не представляется целесообразным ввиду потери механической прочности последних. Предлагаемый метод позволяет изготавливать выплавляемые модели высокой размерно-геометрической точности с равномерным распределением физико-механических свойств в структуре с низким упругим откликом материала.

В результате серии экспериментов определены реологические характеристики полимерных материалов, применяемых для получения выплавляемых моделей. Поскольку полимерные материалы, отмеченные в данной работе не рассматривались в качестве конструкционных, определению физикомеханических свойствам изделий из них уделялось недостаточное внимание. Авторами проведены исследования режимов формирования прессовок, при которых достигается минимальное значение упругого отклика уплотненного материала, при которых обеспечивается требуемая технологическая прочность выплавляемых моделей, что определяет актуальность проведенных исследований [5]. Регулируемыми параметрами в эксперименте являлись гранулометрический состав полимерной композиции и скорость подачи материала в зону уплотнения. На основании полученных данных проведено построение зависимостей деформации материала от прилагаемой нагрузки, а также отклонения размеров прессовки от размеров профильной части пресс-формы при различных скоростях подачи материала в зону уплотнения.



Рис.1. Зависимость напряжения от пористости при испытании прессовок на прочность (сжатие) и схема реализации процесса уплотнения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ДВО РАН (проект 15-I-4-018) "Расчетное и опытное совершенствование процессов профилирования и высокоточного литья на основе новых модельных представлений и специальной серии вычислительных экспериментов. (Раздел 4)."

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Литье по выплавляемым моделям/ Под общ. ред. В.А. Озерова. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1994. – 448 с.
- Жилин С.Г., Комаров О.Н., Соснин А.А., Потянихин Д.А. Особенности формирования пористой структуры прессовок из полимерного дисперсного материала // Ученые записки КнАГТУ, 2016, IV-(28), С. 26-33.
- Сапченко И.Г. Способ изготовления выплавляемых моделей. Патент РФ №2193468, Заявл. 14.09.2000, Опубл. 27.11.2002, Бюл. № 33
- Салина М.В., Евстигнеев А.И. Влияние вакуумирования на физико-механические свойства и размерную точность выплавляемых моделей и отливок в литье по выплавляемым моделям // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2011. Т. 1. № 5. С. 55-60.
- Жилин С.Г. Комаров О.Н., Потянихин Д.А., Соснин А.А. Определение параметров логарифмического уравнения прессования для описания процесса одноосного уплотнения порошкового тела из полимерного материала // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2016. Том 18, №4. С.48-59

ЗОЛЬ ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИДАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ТЕКСТИЛЬНЫМ MATEPИAЛAM SOL-GEL TECHNOLOGY FOR FLAME-RETARDANT PROPERTIES CELLULOSE TEXTILE MATERIALS

Таусарова Б.Р. Такей Е. Taussarova B.R. Takey Ye. *Казахстан. Алматинский технолгический университет E-mail: birtausarova@mail.ru*

В статье изложены исследования по применению силиката натрия, фосфорсодержащих антипиренов для придания огнезащитных свойств целлюлозным текстильным материалам. Исследовано влияния концентрации исходных компонентов, температуры и времени термообработки на огнезащитные свойства.

In the article expounded research on application of sodium silicate, phosphorus-containing fire retarders for flame-retardant properties cellulose textile materials. Influence of concentrations of initial components is investigational, temperature and time of heat treatment on flame-retardant properties.

Проблема придания огнезащитных свойств текстильным материалам различной природы и назначения в последние годы приобретает все большую актуальность. Это обусловлено тем, что они являются серьезным источником опасности во время пожаров, легко воспламеняется, способствует распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов. Текстильные материалы имеют широкую область применения: в быту, технике, общественных зданиях, на транспорте и как специальные защитные средства. Они используются в качестве штор, драпировок, занавесей, материалов при изготовлении мягкой мебели, спальных принадлежностей, специальной защитной одежды и изделий, декоративной отделки различных по функциональному назначению помещений.

В настоящее время в области текстильных материалов с огнезащитными свойствами достигнуты определенные успехи. В различных странах широко проводятся исследования, направленные на повышение огнезащитных свойств как природных, так и синтетических волокон [1-5].

Золь-гель технология бурно развивается и внедряется в производство получения огнестойких покрытий, волокон и других неорганических материалов[6-8]. Поэтому исследования, посвященные разработке получения огнезащитных текстильных материалов с заданными свойствами, методами золь гель технологии, а также изучению свойств, имеют большое научное и практическое значение

Целью настоящего исследования является получение текстильных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь гель технологии.

В качестве объекта исследования в работе являлась: хлопчатобумажная ткань артикула 1030 и химические вещества, способные снизить горючесть текстиля и дымообразования токсичных продуктов горения.

Обработку хлопчатобумажной ткани золь-гель композицией осуществляли двухстадийно: сначала образцы хлопка пропитывали в ванне с силикатом нартия в течение 1 мин., отжим составил 90 %, далее следовала подсушка 75 – 85°C в течении 8 - 10 мин, затем обработанная ткань подвергалась термообработке при 110, 130, 150 °C в течении 1 мин., с последующей промывкой в большом количестве дистиллированной воды и затем сушка. На второй стадии после обработки силикатом натрия, образцы пропитывали в растворе способный снизить горючесть текстиля (антиперен) в течении 1 мин, после отжима 90%, высушивание при 75 °C в течении 3 мин. в термошкафу, с последующей промывкой в дистиллированной воде и высушивался при комнатной температуре. Результаты исследования огнезащитной отделки с применением предлагаемых композиций показали, что с повышением концентрации составов длина обугленного участка уменшается. Исследование показали, что при повышении температуры термообработки до 150° C степень закрепления композиции с волокном увеличится.

Электронно-микроскопические снимки (рис.1) подтверждают образование тонкой полимерной пленки на поверхности волокна. Результаты электронно-сканирующей микроскопии показывают изменение морфологической поверхности обработанных образцов по сравнению с необработанными образцами.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки хлопчатобумажной ткани (а) обработанных огнезащитной композицией (b, c.d)

Согласно электронно-сканирующей микроскопии и проведенному энергодисперсионному микроанализу (табл.1) чистая хлопковая ткань содержит С - 69.95% О – 30.05%. После модификации на поверхности обработанной ткани образуются частицы: Si- 6.91%, P – 4.25%, S-2.26% которые распределены достаточно неравномерно. Показано, что с повышением концентрации антипирена в модифицируюшем составе в обработанных образцах содержание фосфора и серы возрастает до 6.16% и 3.73.% соответственно

N⁰	Антипирен	Массовая доля, %					
		С	0	Si	Р	S	
К	онтроль	69.95	30.05				
1	20	45.54	41.05	6.91	4.25	2.26	
2	30	42.81	41.25	7.62	5.18	3.13	
3	40	43.20	42.17	4.74	6.16	3.73	

Таблица 1 - Средний элементный состав необработанных и модифицированных хлопчатобумажных тканей, полученный на основе результатов энергодисперсионного микроанализа

Результаты энергодисперсионного микроанализа (табл. 1) дают количественное представление о содержании элементов в обработанных и необработанных образцах.

Разработан состав на основе силиката натрия, и антипирена для придания целлюлозным материалам огнезащитных свойств. Определены оптимальные условия обработки тканей, исследовано влияние концентрации рабочего раствора, температуры пропитки и термофиксации на огнезащитные свойства ткани. Показано, что у целлюлозных материалов модифицированных полимерными композициями улучшаются огнезащитные свойства. Методом электронно-сканирующей микроскопии установлено, что обработка тканей с разработанными композициями приводит к изменению морфологии поверхности волокон.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. SHUYU LIANG, N. MATTHIAS NEISIUS, SABYASACHI GAAN. RECENT DEVELOPMENTS IN FLAME RETARDANT POLYMERIC COATINGS. // PROGRESS IN ORGANIC COATINGS. 2013. №76. P.1642-1665.
- 2. ТАУСАРОВА Б. Р., КУТЖАНОВА А. Ж., АБДРАХМАНОВА Г.С. СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ.// ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА. 2015. №1. С. 287-303.
- 3. ТАУСАРОВА Б.Р., АБДРАХМАНОВА Г.С., БИРИМЖАНОВА З.С. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА И ГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ МАТЕРИАЛАМ. //ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА. 2016. №2. С.201-207.
- 4. KHALIFAH A. SALMEIA , GAAN S., MALUCELLI G . RECENT ADVANCES FOR FLAME RETARDANCY OF TEXTILES BASED ON PHOSPHORUS.// POLYMERS. 2016. V. 8. P. 1-36
- 5. MALUCELLI G., CAROSIO F., ALONGI J., FINA A., FRACHE A., CAMINO G. MATERIALS ENGINEERING FOR SURFACE-CONFINED FLAME RETARDANCY. // MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R. .2014. 84. P.1–20.
- 6. ALONGI J., CIOBANU M., MALUCELLI G. NOVEL FLAME RETARDANT FINISHING SYSTEMS FOR COTTON FABRICS BASED ON PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUNDS AND SILICA DERIVED FROM SOL-GEL PROCESSES. CARBOHYDRATE POLYMERS. 2011.V.85. P. 599–608.
- 7. COLLEONI C., DONELLI I., FREDDI G., GUIDO E., MIGANI V. , ROSACE G. A NOVEL SOL-GEL MULTI-LAYER APPROACH FOR COTTON FABRIC FINISHING BY TETRAETHOXYSILANE PRECURSOR.// J- SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY. 2013. V. 235 P. 192–203.
- 8. ALONGI, J., COLLEONI G., M., ROSACE G. MALUCELLI, G. SOL-GEL DERIVED ARCHITECTURES FOR ENHANCING COTTON FLAME RETARDANCY: EFFECT OF PURE AND PHOSPHORUS-DOPED SILICA PHASES. // POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. 2014.V. 99. P. 92-98.

разработка упаковочных материалов для пищевой промышленности на основе наночастиц серебра

DEVELOPMENT OF PACKAGING MATERIALS FOR FOOD INDUSTRY BASED ON SILVER NANOPARTICLES

Таусарова Б.Р. Саменова К.С. Taussarova B.R. Samenova K.S. *Казахстан. Алматинский технолгический университет birtausarova@mail.ru*

В работе рассматривается метод получения наночастиц серебра, в водных растворах Изучено влияние условий протекания реакций, как концентрация восстановителя и серебра, pH среды, найдены оптимальные условия синтеза. Определены параметры обработки упаковочных материалов водными растворами наночастиц серебра, придающие антимикробные свойства. The article considers the method of obtaining silver nanoparticles in aqueous solutions. There is studied the influence of reaction conditions, as well as concentration of reducing agent and silver, pH medium, found optimal synthesis conditions. There are defined parameters for processing of packaging materials by aqueous solutions of silver nanoparticles which imparting anti-microbial properties

Одно из приоритетных направлений пищевых технологий предотвращение потерь, сохранение качества и обеспечение биологической безопасности продуктов питания на всех стадиях производства и последующего хранения. Одним из инновационных способов влияния на безопасность продуктов питания является ввод в упаковочный материал добавок, обладающих антимикробной и антиоксидантной активностью[1-3]. Это позволяет обеспечить дополнительную защиту от микробиологического риска за счет снижения роста поверхностной микрофлоры. Основными требованиями, предъявляемыми к антимикробным добавкам, является их санитарно-гигиеническая безопасность при контакте с пищевыми продуктами, полифункциональность и стабильность на всех стадиях переработки полимерной композиции. Эксплуатационные

характеристики после добавок упаковочных материалов введения должны Развитие нанотехнологий позволило получать материалы, обладающие уникальными быть сохранены. свойствами и идеально подходящими на роль упаковочных материалов, способных значительно увеличить сроки хранения пищевых продуктов[4-6]. Интерес к наночастицам серебра и материалам с их использованием растет в основном из-за их необычных физических характеристик и важными свойствами серебра являются бактерицидная и антивирусная активности, поэтому они могут быть использованы для придания упаковочным материалам биоцидных свойств. Основным условием применимости наночастиц серебра для изготовления упаковочных материалов является их способность к закреплению на поверхности и в порах материала для упаковки. Данное условие может быть обеспечено использованием различных вариантов полимерной основы, а также различных технологий нанесения наночастиц на поверхность полимера.

Целью работы является разработка антимикробной композиции на основе наночастиц серебра для пищевых упаковок из бумаги, придание упаковочным материалам бактерицидных свойств за счет фиксации на поверхности наночастиц серебра.

Синтез наночастиц серебра проводился путем восстановления водного раствора нитрата серебра. Строение и размер продукта зависит от условий реакции и концентрации нитрата серебра. К раствору нитрата серебра определенной концентрации (0,0001 М – 0,005 М) добавляли такой же объем раствора восстановителя (0,001 – 0,15 М) и доводили рН до заданного значения с помощью раствора гидроксида натрия. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи в течение 20 минут при температуре 80 °C при мощности 700 Вт. Как показала электронная сканирующая микроскопия рис 1, образующиеся наночастицы имеют сферическую форму диаметром 1-200 нм. На сферическую форму наночастиц указывает желтая окраска раствора. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.



Рис. 1 - Фотографии наночастиц серебра, полученные с помощью ЭСМ концентрация AgNO₃: а – 0,001М; б – 0,004

Разработанная композиция наносилась на упаковочный материал бумага распылением. Данный выбор основывался на том, что по сравнению со всеми материалами для пищевых упаковок такая основа, экологически безопасна, гигиенична, быстро разлагаема естественным путем, что особенно важно при переработке отходов. Результаты исследований рис.2а показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В обработанных растворами наночастиц серебра (рис. 26,в,г,д) с концентрацией 0,001- 0,005М рост микроорганизмов уменьшается. С возрастанием концентрации наночастиц серебра антибактериальные свойства упаковочных материалов возрастают.



Рис.2 – Рост КМАФАнМ. Общее микробное число на образцах упаковочных материалов: а контрольный образец и обработанный разными концентрациями наночастиц серебра: б – 0,001М; в -0,002М; г-0,004М; д-0,005М

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанный упаковочный материал с антибактериальными свойствами на основе наночастиц серебра предотвратит порчу пищевых продуктов,

подавляя развитие микроорганизмов, что в конечном итоге позволит увеличить срок хранения пищевых продуктов, упакованных в полученную антимикробную упаковку. Применение разработанной антимикробной пищевой упаковки позволит снизить потери и обеспечить сохранение качества и безопасности пищевых продуктов в процессе транспортировки, хранения и реализации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. NGO Y.H., DAN LI, GEORGE P. SIMON, GIL GARNIER . PAPER SURFACES FUNCTIONALIZED BY NANOPARTICLES // ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. 2011. V. 163. P. 23–38.
- 2. S-YEN SUNG ET AL. ANTIMICROBIAL AGENTS FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS //TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY. 2013.V.33. P.110-123
- 3. ANNON J.C. ET AL. ADVANCES AND CHALLENGES FOR THE USE OF ENGINEERED NANOPARTICLES IN FOOD CONTACT MATERIALS. //TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY. 2015. P. 1-20.
- 4. XIAOJ IA HE, HUEY-MINH WANG. NANOTECHNOLOGY IN FOOD SCIENCE: FUNCTIONALITY, APPLICABILITY, AND SAFETY ASSESSMENT. JOURNAL OF FOOD AND DRUG ANAL YSIS. 2016. V. 24. P. 671-681.
- 5. ПОДКОПАЕВ Д.О. И ДР. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ // ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. ПИЩЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. 2013. №5. С.5-8.
- 6. MONA A. NASSAR, AHMED. M. YOUSSEF. MECHANICAL AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF RECYCLED CARTON PAPER COATED BY PS/AG NANOCOMPOSITES FOR PACKAGING // CARBOHYDRATE POLYMERS. 2012. V. 89. P. 269–274
- 7. КРУТЯКОВ Ю.А. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ // УСПЕХИ ХИМИИ 2008. № 77. С. 242- 269
- 8. ТАУСАРОВА Б.Р. КУТЖАНОВА А.Ж. СУЛЕЙМЕНОВА М.Ш. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ //ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА, 2016. №1. С.116-129

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИДА И МАРГАНЕЦ(III) ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА STRUCTURAL FEATURES OF COMPOSITES OF POLYLACTIDE AND MANGANESE(III) TETRAPHENYLPORPHYRIN

Тертышная Ю.В.¹, Хватов А.В.¹, Лобанов А.В.²

Tertyshnaya Yu.V.¹, Khvatov A.V.¹, Lobanov A.V.²

Россия, Москва, 1 - Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, E-mail: terj@rambler.ru

Россия, Москва, 2 - Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Впервые получен материал на основе L-полилактида и комплекса марганца (III) с тетрафенилпорфирином. Данные композиты разработаны как перспективный материал медицинского назначения. Электронные спектры, полученные методом УФ-спектроскопии, свидетельствуют о наличии микровключений тетрафенилпорфирина в матрице полилактида. Методом оптической микроскопии определено, что вышеуказанные включения имеют размер 15 – 20 мкм. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что температура плавления полилактида меняется незначительно с увеличением содержания порфирина в композициях. При этом температура стеклования полилактида повышается на 2 °С при наличии в композиции 2 масс.% тетрафенилпорфирина.

First obtained a material based on L-polylactide and complex of manganese (III) tetraphenylporphyrins. These composites are developed as a promising material for medical purposes. Electronic spectra obtained by UV spectroscopy, indicate the presence of micro-inclusions of tetraphenylporphyrin in the polylactide matrix. The method of optical microscopy determined that the above inclusions have a size of $15 - 20 \mu m$. By differential scanning calorimetry it is shown that the melting temperature of polylactide changes slightly by increasing the content of porphyrin in the composites. Meanwhile the glass transition temperature of polylactide increases up to 2 °C.

Последнее десятилетие активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых полимеров, среди которых выделяют полилактид (ПЛА). ПЛА – природный полимер, сырьем для которого служат отходы свекловичного и зернового производства. Для ПЛА характерна оптическая изомерия. Он существует в виде L- и D-изомеров. L-ПЛА является кристаллическим термопластом, а D-ПЛА – аморфным. Полилактид – перспективный полимер, который может применяться в различных областях промышленности. Существует немало работ, изучающих его структуру и свойства [1-3]. Однако значительный интерес представляет разработка материалов медицинского назначения на основе ПЛА и порфиринов. Следует отметить, что порфирины и их аналоги природного и синтетического происхождения обладают рядом практически значимых свойств, например, бактерицидностью. Также они представляют интерес для сенсорных систем, фотокатализа, флуоресцентной диагностики [4].

В настоящей работе исследованы пленочные композиты на основе ПЛА и комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфирином с содержанием 0.1 – 2% (масс.). Для получения композиционного материала был выбран полилактид марки 4032D фирмы Nature Works (США) со среднечисловой молекулярной массой 1.9 × 10⁵ и плотностью 1.24 г/см³. Затем растворным методом (растворитель – хлороформ) были получены пленки ПЛА с введеным в них комплексом марганца с тетрафенилпорфирином. Готовый раствор помещали в чашки Петри и оставляли в условиях лаборатории до полного испарения растворителя.



Рис.1. Комплекс марганца(III) с тетрафенилпорфирином.

Новые композиты были исследованы методами оптической микроскопии, спектрофотометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Электронные спектры композитов характеризуются поглощением в области 470-480 нм, относящимся к полосе Соре порфирина (рис. 2). Уширенная форма данной полосы позволяет сделать вывод о существовании в композите областей локального концентрирования металлокомплекса. Этот вывод подтверждает невыполнение закона Бугера-Ламберта-Бера. В то же время образования молекулярных агрегатов, имеющих собственные полосы поглощения [5], не наблюдается.



Рис. 2. Электронные спектры образцов ПЛА (1) и ПЛА – MnClTФП с содержанием FeClTФП 0.1 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 1.5 (5) и 2.0 (6) масс.%. На вставке – зависимость поглощения от содержания MnClTФП в образцах ПЛА.

Данный факт существенен с точки зрения практического использования пленочных композитов на основе порфиринов для биомедицины, поскольку каталитической активностью в образовании реакционноспособных радикальных форм кислорода обладают комплексы переходных металлов в мономолекулярной форме, тогда как агрегаты порфиринов малоактивны. Кроме того, электронные спектры композитов свидетельствуют о наличии фазовых включений порфирина в матрице ПЛА.

Методом оптической поляризационной микроскопии на приборе Zeiss Carl Z2m (Германия) в режиме пропускания показано, что эти включения имеют размер около 10 – 25 мкм. На рисунке 3 приведены микрофотографии образцов, на которых заметно, что распределение тетрафенилпорфирина в матрице полилактида становится равномернее с ростом его процентного содержания. Явного образования агрегатов не наблюдается. Следует отметить, что в случае с использованием комплекса железа(III) с тетрафенилпорфирином размер микровключений ТФП в матрице ПЛА был больше и составлял 50 – 150 мкм [3].



B

Рис. 3. Микрофотографии композиций ПЛА – MnClTФП с содержанием тетрафенилпорфирина 0.5 (а), 1.5 (б) и 2.0 (в) масс.%.

Методом ДСК определено, что присутствие комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфирином в матрице ПЛА мало меняет температуру плавления полилактида на 1 – 1.5 °C, аналогичный характер изменения наблюдается и для температуры стеклования.

Определение физико-механических характеристик показало, что тетрафенилпорфирин не оказывает существенного влияния на относительное удлинение при разрыве и прочность композиций, что является преимуществом для переработки исследуемого материала.

Таким образом, авторами получены пленочные композициты ПЛА – MnClTФП, представляющие интерес для создания биосовместимых материалов. В дальнейшем планируется провести тестирование на бактерицидную активность, а также ряд биологических и биохимических исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 9. 1. Tertyshnaya Yu.V., Karpova S.G., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Shibryaeva L.S. Polymer Science, Series A. Focus on Physics. 2016. V.58. №1. P.50-56.
- 10. 2. Podzorova M.V., Popov A.A., Tertyshnaya Yu.V. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2014. V.8. №5. P. 726-732.
- 11. 3. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В. Новые материалы. Сборник материалов. 2016. С. 201-203.
- 12. 4. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 465.
- 13. 5. Сультимова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В., Музафаров А.М. Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 3. С.186.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-03-03591.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИД - ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYLACTIDE - CALCIUM PHOSPHATES NANOCOMPOSITES

Трофимчук Е.С., Иванова О.А., Москвина М.А., Зезин С.Б., Никонорова Н.И. Trofimchuk E.S., Ivanova O.A., Moskvina M.A., Zezin S.B., Nikonorova N.I. *Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, elena_trofimchuk@mail.ru*

Предложен подход для получения нанокомпозиционных материалов, характеризующихся высокой взаимной дисперсностью фосфатов кальция (брушита, гидроксиапатита) и биоразлагаемого полилактида. В основе метода – использование нанопор полимерной матрицы, сформированных по механизму крейзинга, в качестве нанореакторов для синтеза неорганической фазы. Изучены особенности протекания реакции образования и кристаллизации фосфатов кальция в водных растворах и пористом полилактиде при различных рН среды. Содержание фосфатов кальция в композите варьировалось от 15 до 40 мас.%; диаметр кристаллитов составил порядка 30 нм. Обнаружены остеокондуктивные свойства композита полилактидгидроксиапатит по отношению к остеобластам.

An approach for obtaining nanocomposite materials characterized by high mutual dispersity of calcium phosphates (brushite, hydroxyapatite) and biodegradable polylactide is suggested. This method is based on the use of polymer matrix nanopores, formed by the crazing mechanism, as nanoreactors for inorganic phase synthesis. The features of the precipitation and crystallization of calcium phosphates in aqueous solutions and porous polylactide at various pH are studied. The content of calcium phosphates in the composite is varied from 15 to 40 wt.%. The crystallite diameter is about 30 nm. The osteoconductive properties of the polylactide-hydroxyapatite composite with respect to osteoblasts are found.

Актуальной проблемой в инженерии костной ткани является разработка материалов для устранения костных дефектов. Важной задачей исследований в этой области является создание органоминерального композита, который обладал бы определенным уровнем механических свойств, был не токсичным и способствовал естественному росту клеток и восстановлению поврежденных участков организма. Требования к свойствам полимерной матрицы следующие: она должна быть нетоксичной, биосовместимой и биорезорбируемой до полной диссимиляции в организме за контролируемый промежуток времени. К таким полимерам относится полилактид (ПЛ).

В настоящей работе предложен подход к созданию композиционного материала, обладающего определенным уровнем механических свойств и характеризующегося высокой взаимной дисперсностью термодинамически несовместимых фосфатов кальция и ПЛ. В основе метода получения композита – синтез неорганической фазы фосфата кальция в объеме нанопор полимерной матрицы ПЛ, сформированных по механизму крейзинга. Основная цель работы заключалась в изучении особенностей протекания реакции образования и кристаллизации фосфатов кальция в водных растворах и пористых крейзованных матрицах ПЛ, установлении влияния pH среды и морфологии пористой пленки на химический состав, дисперсность и структуру образующейся неорганической фазы, а также изучение биоактивных свойств нанокомпозита.

В качестве полимерной матрицы использовали промышленные гранулы полилактида марки PLA4032D, Mw=170 кДа, Mw/Mn=1.8, толщина 110-140 µm. Изотропную аморфную пленку ПЛ получали горячим прессованием с быстрым охлаждением холодной водой. Одноосное деформирование пленки ПЛ в среде 50%ного водного раствора этанола происходило по механизму крейзинга и сопровождалось формированием открыто-пористой структуры. На рис.1 представлена СЭМ-микрофотография хрупкого скола деформированного образца. Объемная пористость пленок ПЛ составила 25-35 об.%.



Рис.1. СЭМ-микрофотография пленки ПЛ после растяжения в 50%-ном водном растворе этанола на 100%.



Рис.2. Оптические (сверху) и ПЭМ-микрофотографии (снизу) порошков фосфатов кальция, полученных при рн=5 и 9.

Проведение реакции обмена между 0.5 М водными растворами нитрата кальция Ca(NO₃)₂ и гидрофосфата аммония (NH₄)₂HPO₄ показало, что количество образующегося осадка и его морфология в значительной степени зависит от pH pearentroв. Выход продукта реакции в кислой среде (pH=5) оказался небольшим – только около 30%, в нейтральной (pH=7) и слабощелочной (pH=9) средах он достигал 75-80%. На рис.2 представлены оптические и электронно-микроскопические микрофотографии кристаллов фосфатов кальция, полученных при pH=5 и 9.

Используя метод противоточной диффузии, в полученных крейзованных пористых матрицах ПЛ была проведена реакция образования фосфатов кальция. Методом рентгенографии установлено, что проведение реакции обмена при pH~5 в порах полимерной матрицы основным продуктом является гидрофосфат кальция CaHPO₄·2H₂O (ДКФД), фаза которого локализуется в крейзах, не затрагивая блочные области (рис.3). Содержание наполнителя зависело от времени проведения реакции и составило 15-40 мас.% в расчете на сухой остаток после выжигания полимерной матрицы при 1000°C (в данных условиях происходило образование пирофосфата кальция Ca₂P₂O₇).

Приведенные изображения позволяют сделать вывод о характере распределения фазы фосфата кальция в полимерной матрице. Необходимо отметить неравномерное распределение образующегося неорганического компонента по длине крейза – слой наполнителя сдвинут к одной из поверхностей композита (рис.3б). Возможно, это связано с различием коэффициентов диффузии ионов кальция и гидрофосфата в объем пор полимерной матрицы к реакционному фронту. Диаметр образующихся в порах ПЛ кристаллитов фосфата кальция значительно меньше, чем в водных растворах, и составляет порядка 30 нм. Наряду с фазой ДКФД, в полимерной матрице происходит образование фазы гидроксиапатита или предшествующей ей фазы аморфного фосфата кальция.

Нужно отметить, что проведение реакции обмена в матрице ПЛ при pH=7-9.5 приводит к быстрой (за сутки) деструкции полимера и разрушению композита.



Рис.3. ПЭМ (слева) и СЭМ (справа) микрофотографии пленки ПЛ, содержащей фазу ДКФД. Карта распределения атомов Са и Р в композите на основе ПЛ и ДКФД.

Таким образом, в данной работе был предложен подход к получению нанокомпозиционного материала на основе биоразлагаемой матрицы полилактида и неорганической фазы – ДКФД, являющегося биоактивным прекурсором в процессах формирования биологического апатита в организме. Полученные материалы проявляют биоактивные свойства, в частности, они показали остеокондуктивные свойства по отношению к остеобластам MC3T3E1 (рис.4).





АРL активность остеобластов после 2 и 10 дней культавии при 37°C, влажности 95% и 5% CO₂

Плотность, распределение и морфология клеток MC3T3E1, образовавшихся через 10 дней на поверхности композита. Визуализация флюоресцеин диацетатом (живые клетки, зеленый цвет) и пропидиум йодидом (мертвые клетки, красный цвет)

Относительное увеличение числа остеобластов, выраженное как отношение оптической плотности формазана (490 нм), культивируемых в течение 2 и 10 дней при 37°С, влажности 95% и 5% СО₂

Рис.4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-03-00504.

ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА РАЗМЕР ПОР И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

EFFECT OF THE POLYMERIZATION INITIATOR ON THE PORE SIZES AND SORPTION PROPERTIES OF HIGHLY POROUS POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE)

Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Королёва М.Ю. Shcherbakov V.A., Khasanova L.Kh., Shirokikh S.A., Rakitin A.I., Koroleva M.Y. *Россия, Москва, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Vshcherbakov7@yandex.ru*

Были изучены зависимости скорости сорбции трансмиссионного масла высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола и зависимость предельной сорбционной ёмкости от среднего диаметра пор. Размер пор в высокопористом полимере зависел от инициатора полимеризации. Скорость сорбции увеличилась от 0,10 кг/(м²·с) до 0,18 кг/(м²·с), а предельная сорбционная ёмкость уменьшилась от 29,2 кг/кг до 14,7 кг/кг при увеличении размера пор от 3,5 ± 0,4 мкм до 22,7 ± 0,9 мкм при использовании водорастворимого и маслорастворимого инициаторов радикальной полимеризации соответственно.

The dependence of the sorption rate of the transmission oil in the highly poly(styrene-co-divinylbenzene) and the dependence of the limiting sorption capacity on the mean pore diameter were studied. The pore sizes in the highly porous polymer depended on the polymerization initiator. The sorption rate increased from 0.10 kg/(m²·s) to 0.18 kg/(m²·s), and the limiting sorption capacity decreased from 29.2 kg/kg to 14.7 kg/kg with increasing pore sizes from 3.5 ± 0.4 µm to 22.7 ± 0.9 µm if used water-soluble and oil-soluble initiators of radical polymerization, respectively.

Пористые полимерные материалы являются перспективными для использования в качестве сорбентов. Одним из способов получения таких материалов является полимеризация обратных высококонцентрированных эмульсий (ВКЭ). Используя обратные ВКЭ, то есть эмульсии с долей дисперсной фазы выше 74%, и полимеризуя органическую дисперсионную среду эмульсии, состоящую из мономеров, можно получать высокопористые полимерные материалы. Такие материалы могут быть использованы в качестве сорбентов для удаления нефтепродуктов при аварийных разливах [1]. Основными преимуществами является относительно низкая себестоимость их производства, хорошая плавучесть, гидрофобность, а также способность поглощать количество нефтепродукта в несколько раз большее собственного веса. Дополнительным преимуществом является возможность извлечь поглощенный нефтепродукт из высокопористого полимерного материала после окончания процесса сорбции [2].

Свойства высокопористого полимерного материала можно контролировать, например, изменяя концентрацию ПАВ, используемого для стабилизации эмульсии. Однако при этом может изменяться устойчивость эмульсий, изменяться скорость процессов оствальдова созревания и коалесценции капель эмульсии [3,4], что в конечном итоге влияет на размер пор и пористость конечного материала. Также структура образующегося полимерного материала зависит инициатора полимеризации. В зависимости от типа и концентрации инициатора изменяятся время полимеризации, интенсивность процесса коалесценции, что может приводить к увеличению размера пор в полимерном материале.

В ходе работы получены образцы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола на основе ВКЭ с использованием в качестве инициаторов радикальной полимеризации водорастворимого пероксидисульфата аммония и маслорастворимого пероксида бензоила, с концентрацией 3 мас.% от массы смеси мономеров. Органическая фаза обратных эмульсий представляла собой смесь мономеров – стирола и дивинилбензола, в объёмном соотношении 9:1. В качестве стабилизатора обратных эмульсий использовали сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3). Количество Span 80 в эмульсиях составляло 0,5 об.% от общего объёма системы. Доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,95 в случае использования пероксидисульфата аммония и 0,90 – пероксида бензоила. Получить полимерный материал из эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95 в случае использования пероксида бензоила не удалось из-за частичного расслаивания эмульсии в процессе полимеризации.

Обратные эмульсии получали при перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 1200 об/мин. При использовании водорастворимого инициатора полимеризации пероксидисульфат аммония предварительно растворяли в бидистиллированной воде, затем полученный водный раствор добавляли в смесь стирола, дивинилбензола и Span 80 с помощью перистальческого насоса со скоростью 3 мл/мин при перемешивании. При получении обратной эмульсии с маслорастворимым инициатором, пероскид бензоила растворяли в смеси стирола, дивинилбензола и Span 80; к масляной фазе с помощью перистальческого насоса добавляли в смеси стирола, дивинилбензола и Span 80; к масляной фазе с помощью перистальческого насоса добавляли в бидистиллированную воду. Процесс полимеризации проводили при 65°С, при той же температуре производилось удаление водной фазы после окончания процесса полимеризации.

Средний диаметр капель обратных эмульсий не зависел от типа инициатора полимеризации и был равен 2,4 ± 0,4 мкм.

Морфологию поверхности образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии образцов и распределения пор по размерам представлены на рисунке 1.

527



Рис.1. Микроизображения образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола и зависимости распределения пор по размерам. Инициатор полимеризации:

(а) – пероксидисульфат аммония; (б) – пероксид бензоила.

Средний диаметр пор сополимера стирола и дивинилбензола, полученного при использовании водорастворимого инициатора, составил 3,5 ± 0,4 мкм, с пероксидом бензоилом – 22,7 ± 0,9 мкм. Это обусловлено, во-первых, разницей во времени полимеризации - 4 ч и 8 ч для образца с пероксидисульфатом аммония и пероксидом бензоила соответственно. Во-вторых, значительно меньший размер пор в сополимере стирола и дивинилбензола с водорастворимым инициатором связан с тем, что эмульсия, дисперсная фаза которой состояла из водного раствора пероксидисульфата аммония, более устойчива к оствальдову созреванию и коалесценции до процесса полимеризации, из-за наличия избыточного осмотического давления в водных каплях.

Было проведено изучение процесса сорбции трансмиссионного масла (динамическая вязкость 672,73 мПа·с; плотность 940 кг/м³ при 20°С). На рисунке 2 представлены кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола с различной природой инициатора.



Рис.2. Кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола, полученного с использованием водорастворимого и маслорастворимого инициатора полимеризации.

Из представленных зависимостей видно, что сорбционная ёмкость трансмиссионного масла выше для образца с водорастворимым инициатором. Она составила 29,2 кг/кг, в то время как для образца с пероксидом бензоила – 14,7 кг/кг. Скорости сорбции в начальный момент времени составляли 0,10 кг/(м²·с) и 0,18 кг/(м²·с) соответственно. Высокая скорость сорбции образца, полученного при полимеризации с использованием пероксида бензоила, обусловлена большим размером пор в таком полимерном материале. Однако сорбционная ёмкость такого образца значительно ниже, чем образца, полученного при полимеризации пероксидисульфатом аммония. Для практического использования более предпочтительным является материал с более высокой ёмкостью, поэтому для сорбции трансмиссионного масла следует использовать высокопористый полимерный материал, полученный при инициировании полимеризации водорастворимым пероксидисульфатом аммония.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 12. – С. 40-42.
- Zhang N., Jiang W., Wang T., Gu J., Zhong S., Zhou S., Xie T., Fu J. Superhydrophobic P (St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 298. – P. 117-124.
- Щербаков В. А., Салатова Ю. А., Хасанова Л. Х., Королёва М. Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 12 (181). – С. 25-27.
- Koroleva M. Y., Yurtov E. V. Investigation and modeling of the rheological properties of concentrated waterin-oil emulsions // Colloid J. – 1994. – Vol. 56, No 4. – P. 513-517.

НАНЕСЕНИЕ ТЕПЛО-ГИДРОИЗОЛИРУЮЩИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ СОСТАВОВ С ПОМОЩЬЮ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ.

APPLICATION OF HEAT-WATER-INSULATING TWO-COMPONENT ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH HIGH PRESSURE DOMESTIC EQUIPMENT.

Яковлев П.П., Аржаков М.С, Лопаткин А.И.

Yakovlev P.P., Arzhakov M.S, Lopatkin A.I. Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ООО «Интерскол – Полимерные технологии», pashayakovlev93@qmail.com

В настоящем докладе освещается проблематика коррозии и износа объектов инфраструктуры в процессе эксплуатации. Показаны методы традиционной защиты и современных подходы с использованием эластомерных систем. В статье описывается новейший подход антикоррозийной защиты труб с использованием полимочевины, представлена сравнительная характеристика полимочевины и альтернативных полимерных покрытий.

В докладе приводится описание новейших отечественных установок высокого давления «Интерскол» для напыления двухкомпонентных полимерных композиций. Представлены технические характеристики установок и будущие разработки компании.

In the present work problems of corrosion and deterioration of infrastructure objects in the process of exploitation are highlighted. Methods of traditional protection and modern approaches using elastomeric systems are shown. The article describes the newest approach of corrosion protection of pipes using polyurea, a comparative characteristic of polyurea and alternative polymer coatings is presented.

The article describes the newest domestic high-pressure equipment "Interskol" for the deposition of twocomponent polymer compositions. The technical characteristics of the plants and future developments of the company are presented.

Подходы к решению проблемы коррозии и износа включают в себя традиционные методы, например, выкапывание труб с их последующей заменой, а также цементирование их на стадии изготовления. Метод покрытия труб цементом отличается невысокими затратами, но при этом полученное изделие непригодно для едких, химически агрессивных сред. Кроме того, это недолговечная мера, цементное покрытие со временем трескается и разрушается, оставляя при этом значительный риск эрозии почвы.

Развитие отраслей полимерных материалов привело к появлению различных альтернативных методов антикоррозийной защиты. Такие современных подходы подразумевают использование напылительных эластомерных систем. В последние годы основными материалами для подобной защиты были эпоксидные системы (в том числе их комбинирование с полиолефинами).

Дальнейшее развитие отрасли расширило сферу используемых материалов, добавив сюда полиуретановые покрытия. Полиуретановые покрытия имеют определенное преимущество над предшественниками (более высокие температурные эксплуатации, твердость покрытия).

Настоящим прорывом в индустрии антикоррозийной защиты труб стали поликарбамидные материалы (полимочевина). Покрытие на основе полимочевины - это монолитное эластомерное бесшовное толстостенное покрытие полимочевиной в форме пленки. Для образования данного покрытия используется напыление 2-компонентной системы, начинающей реакцию на защищаемой поверхности. За один проход наносится покрытие толщиной до нескольких миллиметров. Для его механических свойств характерны высокая прочность, эластичность и сопротивление на разрыв. Полимочевина всё больше применяется для гидроизоляционной облицовки разных бетонных изделий (труб, емкостей, стен, колодцев, бассейнов и полов), также прочих материалов (включая земляные котлованы, кровлю, трубы, металлические емкости, опоры и пр.).

Синтетические тесты материалов показывают преимущество поликарбамида над аналогами. Особенно важными представляются трехкратное преимущество полимочевины по пределу прочности, значительно

более высокая ударопрочность, адгезия к стальной поверхности. При этом материал обладает сопоставимыми с полиуретаном эксплуатационными температурами и твердостью по Шору.

Оборудование высокого давления до 2016 года было представлено только импортными установками. В начале 2016 года компания «Интерскол» при поддержке гранта Фонда содействия инновациям (по конкурсу Развитие-15-II) разработало собственную рабочую машину высокого давления на основе гидравлического привода. Многочисленные испытания прототипа показали, что получаемые покрытия пенополиуретана и полимочевины отвечают всем критериям, выдвигаемым ведущими переработчиками напыляемых эластомеров в России, а по своим техническим характеристикам отечественная машина не уступает лучшим мировым аналогам (в том числе Graco, Gama, TecMac). Кроме того, при разработке отечественных агрегатов были учтены особенности эксплуатации иностранной техники того же класса в России.



На фото – установка Интерскол 5H200, оборудование с производительностью 5 кг/мин и максимальным давлением 210 бар.

Стоимость данной установки С гидравлическим приводом, в среднем, в три раза меньше стоимости западных аналогов, а ремонтопригодность – крайне высока (в машине нет расходных деталей, которые не были бы легкодоступными в российских Было строительных магазинах). также налажено серийное производство таких гидравлических машин на российском высокотехнологическом заводе «Интерскол-Алабуга», осуществлялись запуски и обучение на объектах перерабатывающих работе компаний.

К концу 2017 года компания «Интерскол» планирует запуск в режим испытаний рабочих прототипов универсальных установок высокого давления на базе пневматического и гидравлического приводов для переработки композиций со смещенными соотношениями компонентов (для нанесения напыляемых эластомеров с соотношением 3:1, 1:1,4 и т. д.)

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОСТАВОВ С ЗАДАННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОИЗОЛЯТОРОВ И АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ.

DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS OF TWO-COMPONENT NITROGEN-CONTAINING COMPOSITIONS WITH SPECIFIED FUNCTIONAL PROPERTIES FOR THEIR USE AS HEAT INSULATORS AND ANTICORROSION PROTECTION.

Яковлев П.П., Аржаков М.С.

Yakovlev P.P., Arzhakov M.S.

Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, pashayakovlev93@gmail.com

Исследование посвящено разработке и применению композиций пенополиуретана, полимочевины и их гибридов, нанесенных с помощью оборудования высокого давления для их использования в качестве тепло-гидроизолирующих материалов и антикоррозионной защиты. В работе изучается взаимосвязь «составструктура-свойства» внутри линейки композиций каждого типа. Изучаются физико-механические свойства новых композиций и их влияние на эксплуатационные характеристики получаемого материала.

The research is devoted to the development and application of polyurethane foams, polyurea and hybrid compositions sprayed by means of high pressure equipment for their use as heat insulators or waterproofing materials and anticorrosion protection. In this paper, the relationship "composition-structure-properties" within the line of compositions of each type is studied. The physical and mechanical properties of the new compositions and their effect on the performance characteristics of the resulting material are studied.

Область данного исследования содержит преимущественно двухкомпонентные полимерные покрытия, находящие всё более широкое применение в строительном и индустриальном секторах. Наиболее широко исследуются и применяются вспененные аналоги полиуретана (пенополиуретана) и полимочевина.

Несмотря на то, что пенополиуретан (ППУ), как материал с рядом исключительных свойств, известен достаточно давно, в строительном секторе в России он начал применяться сравнительно недавно. Как материал, он обладает исключительно низкими коэффициентами теплопроводности, а закрытоячеистая структура материала исключает необходимость дополнительного устройства пароизолирующих мембран. Применение материала сильно ограничивалось из-за требований к технологии его получения. Сейчас практически вся технология получения пенополиуретана - напылительная. Аппаратура для получения двухкомпонентных материалов стала производиться в России сравнительно недавно (на базе АО «ИНТЕРСКОЛ»). Была показана существенная разница между материалом, произведенном лабораторно и полученным с помощью машины высокого давления. В частности, отличия затрагивали ключевые для материала показатели плотности и усадки, оказывал влияние фактор высокого давления, а также менялось «время старта» ППУ и «время гелеобразования». Таким образом, двумя способами получались образцы одинакового состава, но разных характеристик.

Авторы данного исследования имеют непосредственное отношение к разработке первых в России установок высокого давления. Текущее исследование направлено на изучение зависимостей "составструктура-свойства", с целью получения пенополиуретана желаемых характеристик.

Все эти системы состоят из двух компонентов: компонент А и компонент Б. Компонент Б остается неизменным и не рассматривается как предмет данного исследования – это смеси разных изомеров МДИ (2,2-МДИ, 2,4-МДИ и 4,4-МДИ) и ряд других. Сам синтез полиольного компонента А представляет собой простую процедуру смешивания полиэфиров и простых полиолов, а также ряда функциональных добавок для управления скоростью реакции, стабилизацией готового пенополиуретана: силиконовые ПАВ (стабилизаторы), аминные катализаторы, катализаторы для жестких ППУ, добавки для огневого дублирования и предотвращения обесцвечивания, добавки, повышающие огнестойкость ППУ, добавки для предотвращения самовозгорания (антиоксиданты), вспенивающие агенты.

В таблице ниже приводятся использованная в работе палитра некоторых наиболее распространенных и доступных полиэфиров и полиолов, комбинации из которых позволяют получать желаемые соотношения гидроксилов и вязкость.

Полиол	Voranol RA-640	Лапрол 5003	¥orano1 CP450	Лапрамол-2 94	Лапрол 373	BN-3317	B∏-3700
Гидроксильное число, мгКОН/г	615.0-665.0	35.0±2.0	370.0-396.0	720-820	430-480	230-250	280-330
Вязкость, мПа*с	18500-23500	860±70	300-360	1500-2000	400-500	1000-1500	950-1400

Одним из ключевых параметров, характеризующих пригодность пенополиуретана как материала является усадка. Этот параметр не только влияет на характеристики ППУ как теплоизолятора, но и может привести к коммерческому перерасходу продукции или сделать материал вовсе непригодным как покрытия. В рамках работы было проведен ряд экспериментов по изучению этого явления. Проведенные эксперименты показали взаимосвязь неравномерности «корки» и величины усадки. Сделаны выводы о взаимосвязи

величины усадки и адгезии к поверхности. Дальнейшие исследования предполагают изучение эволюции пористой структуры.

В работе получены первичные результаты по модифицированию пенополиуретановых композиций путем подбора вспенивающих агентов и добавок с целью реализации вспенивания в условиях пониженных температур без потерь адгезии материала к поверхности.

Толстостойный материал полимочевина – это современное высококачественное защитное полимерное покрытие, используемое в самых разных областях хозяйства для гидроизоляции и защиты подверженных коррозии объектов, устройств и систем. В качестве такой защиты данный материал успел зарекомендовать себя с самой лучшей стороны.

Полимочевина как материал представляет собой наиболее сложный в технологии получения в линейке двухкомпонентных покрытий. Наносимая в полевых условиях, полимочевина чрезвычайно чувствительна к условиям окружающей среды: влажности, температуре поверхности, качеству и степени подготовки оснований. Исследование показало существование более 20 категорий дефектов. В работе изучается дефектообразование материала в различных (в том числе экстремальных) условиях с целью обоснованного получение бездефектного покрытия и вывода алгоритма создания покрытия с учетом воздействующих факторов. Достигается цель путями экспериментального изучения технологии и модифицирования непосредственно композиции материала.

В работе также ставятся эксперименты по получению гибридных аналогов полимочевины и пенополиуретана с целью объединения их свойств.

ФОРМИРОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВА ТИПА «СТЕНТ» НА БАЗЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИ-D,L-ЛАКТИД-КО-ГЛИКОЛИДА FORMATION OF BIODEGRADATED COATING FOR "STENT" TYPE DEVICE ON THE BASIS OF BIOCOMPATIBLE POLYMERS POLYLAKTIDE AND POLY-D, L-LAKTIDE-CO-GLICOLIDE

Якубов А.Д, Колмакова А.А., Федюк И.М., Сударчикова М.А., Серегин А.В., Извин А.В.,

Афонин А.Ю., Каплан М.А.

Yakubov A.D, Kolmakova A.A, Fedyuk I.M., Sudarchikova M.A., Seregin A.V., Izvin A.V., Afonin A.Yu., Kaplan M.A. Россия, Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, yaaleksey777@gmail.com

Аннотация. На основе наноструктурного никелида титана получены слоистые композиционные материалы медицинского назначения. Изучен процесс формирования пленок с требуемыми механическими свойствами при различных молекулярных массах, концентрациях и пропорциях биоразлагаемых полимеров (гликолида к лактиду). Структура материалов изучена с помощью СЭМ. Исследованы статические механические свойства, показано сохранение ЭПФ основы.

Abstract. Layered composite materials of medical appointment are obtained on the basis of nanostructured nitinol. The formation process of films with the required mechanical properties at different molecular weights, concentrations and proportions of biodegradable polymers (glycolide to lactide) was studied. The structure of the materials was studied by SEM. The static mechanical properties were studied, the permanence of the SME of the substrate is shown.

Введение.

В настоящее время существует около четырёхсот типов стентов для лечения заболеваний, связанных с

сужением и непроходимостью участков систем, без которых невозможна жизнь человека: дыхательной, пищеварительной, выделительной, сердечно-сосудистой [1]. Они отличаются друг от друга составом сплава, из которого изготовлены, длиной, дизайном, покрытием поверхности, контактирующей с тканями и физиологическими потоками, системой доставки и т.д. В том числе передовые зарубежные фирмы в промышленных странах мира разработали и стали выпускать стенты из материалов с эффектом памяти формы. Среди прочих в настоящее время в качестве такого сплава используется никелид титана, имеющий, однако, и свои недостатки [2-12]. Эффективным путем устранения недостатков классических материалов является формирование на их основе функциональных композитов [9-15].

Для предотвращения и лечения повреждения, вызывающего утолщение интимального слоя предложено множество стентовых покрытий и композиций. Они могут сами по себе ослаблять раздражение, оказываемое стентом на поврежденную стенку просвета, или же доставлять в просвет лекарство, которое и ослабляет пролиферацию гладкомышечной ткани или рестеноз, а также при необходимости оказывает целенаправленное медикаментозное воздействие. Благодаря постоянному совершенствованию конструкции стентов и техники стентирования удалось свести к минимуму количество острых тромбозов и уменьшить частоту подострых окклюзий сосудов, эффективно вести локальную химиотерапию. Механизм для доставки вещества состоит в диффузии вещества либо сквозь блок-полимер, либо через поры, которые созданы в структуре полимера, либо посредством разрушения биоразлагаемого покрытия [16-17].

Целью данной работы являлось изучить процесс формирования пленок с требуемыми механическими свойствами при различных молекулярных массах и пропорциях биоразлагаемых полимеров (гликолида к лактиду) и растворителя.

Материалы и методики исследований.

В качестве материала-основы для получения нового композиционного материала с высокой биосовместимостью был выбран сплав с механическими свойствами, подобными свойствам живых тканей (сверхэластичность, закон запаздывания) и идеально подходящими для производства самораскрывающихся малоинвазивных медицинских имплантатов (эффект памяти формы) - никелид титана. Использовали проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti.

В качестве подготовки для создания композита проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой Гои до зеркальной поверхности. Для конечной стабилизации В2 фазы никелида титана и придания формы проволоки в исходном состоянии подвергали отжигу при 450°C в течение 15 минут на воздухе.

Создание одномерных композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев из одного материала на подложке (основе) из другого. В качестве материала поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался полилактид и поли-D,L-лактид-ко-гликолид. Определяли влияние молекулярной массы, соотношения долей гликолида к лактиду и массы навески к объему растворителя (хлороформа) на толщину и равномерность покрытия.

Структуру и состав определяли с помощью СЭМ.

Результаты

Увеличение молекулярной массы и/или концентрации полимера в растворителе приводит к повышению вязкости раствора, что негативно сказывается на равномерности толщины получаемого покрытия, однако улучшает эластичность получаемых пленок. Чем больше соотношение лактида к гликолиду, тем гидрофобнее будет вещество и тем хуже у него растворимость.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №14-29-10208 «офи_м».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. № 4 (72). С. 42-45.
- 2. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. C. 437-448.
- Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол хитозан» // Материаловедение, 2014.
 № 3. С. 34 37
- 4. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19– 33.
- 6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.
- 9. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457
- 10. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. V.48. №4. P.477-486.
- 11. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26
- 12. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52
- 13. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.

- 14. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситностареющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава CO69FE4CR4SI12B11 // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35.
- 15. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51
- 16. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197
- 17. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

Секция 5 Композиционные материалы

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АМГ2, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ COMPARISON OF MECHANICAL AND FRICTION PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON AMG2 CONTAINING NANO-DIMENSIONAL PARTICLES OF CRYSTALLINE GRAPHITE AND ALUMINUM OXIDE

Аборкин А.В., Бабин Д.М., Собольков А.В.

Aborkin A.V., Babin D.M., Sobol`kov A.V.

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

Методом механического синтеза в планетарной шаровой мельнице получены композиционные порошки на основе сплава AMr2, содержащие 1 вес. % наноразмерных частиц кристаллического графита и γ-Al₂O_{3.} Проведен сравнительный анализ плотности, микротвердости, предела прочности на сжатие и коэффициента трения объемных композиционных материалов полученных спеканием под давлением синтезированных порошков.

Using the method of mechanical synthesis in a planetary ball mill, composite powders based on AMg2 containing 1 wt. % Of nano-sized particles of crystalline graphite and γ -Al2O3. A comparative analysis of the density, microhardness, compressive strength and friction coefficient of bulk composite materials obtained by sintering under the pressure of synthesized powders is carried out.

В первом случае, исходная шихта представляла собой гранулы глобулярной формы диаметром 1-2 мм из алюминиевого сплава AMr2 с добавлением 1 вес. % порошка графита (средний размер частиц менее 30 мкм). Во втором случае, матричный материал оставался тем же, а в качестве наполнителя использовали 1 вес. % нановолокон γ-Al₂O₃ (диаметр 10-40 нм).

Механическая обработка исходной шихты была проведена в шаровой планетарной мельнице FRITSCH PULVERISETTE 6 с применением поверхностно активных веществ (стеариновая кислота 1 вес.%). Для размола использовали стальные шары диаметром 8 мм при соотношении массы загружаемых компонентов к массе мелящих тел 1:15. Обработку проводили при частоте вращения ω=600 об/мин в течении 6 часов.

Гранулометрический состав полученных порошков определяли на приборе Микросайзер-201С. Предварительно порошки были просеяны через сито с размером ячейки 300 мкм. Результаты исследований гранулометрического состава показывают, что не смотря на тип наполнителя, средний размер формируемых частиц достаточно близок и составляет 59.2 мкм при использовании 1 вес. % графита и 61.3 мкм при 1 вес. % нановолокон γ-Al₂O₃.

Изучение морфологии полученных порошков проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения синтезированных порошков.

Консолидацию полученных порошков проводили методом спекания под давлением при температуре 300°С, давлении 450 МПа и выдержке под давлением 5 минут. В результате были получены образцы диаметром 5 мм и высотой 5 мм. Измерение плотности прессовок проводили методом гидростатического взвешивания. Установлено, что композиционные материалы, содержащее графит имели плотность ~2548±99 кг/м³, а γ-Al₂O₃ - 2448±108 кг/м³.



Рис. 1. СЭМ-изображения механически синтезированных порошков: a – AMr2+1 вес.% графит; б -AMr2+1 вес.% γ-Al₂O₃

Изучение тонкой структуры проводили помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2010. На рис. 2 представлены ПЭМВР-изображения, характеризующие тонкую структуру полученных прессовок.

Анализ полученных ПЭМВР-изображений показывает, что в процессе механического размола происходит механическое расщепление микроразмерных частиц графита с образованием частиц размером менее 50 нм. Также происходит деструкция нановолокон γ -Al₂O₃, при этом формируются частицы длиной от 10 до 50 нм.



Рис. 2. ПЭМВР-изображения консолидированных образцов: а – АМг2+1 вес.% графит; б - АМг2+1 вес.% ү-Аl₂O₃

Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса с помощью микротвердомера Shimadzu HMV-2 при нагрузке на индентор 10 H и выдержке 12 с. Сравнительный анализ полученных значений микротвердости показывает, что микротвердость композиционных материалов, содержащих γ-Al₂O₃ на 12% выше, чем микротвердость образцов, наполненных графитом, и составляет 1872±207 МПа.

Фрикционные свойства полученных образцов определяли на трибометре CSM Instruments в условиях сухого трения при контактном взаимодействии с диском из термообработанной стали 4Х5МФС. При испытаниях использовали схему штифт-диск. Нагрузка составила 5 Н, длина пути трения 200 м. Образцам, содержащим графит, соответствовал более низкий коэффициент трения 0.39. Использование в качестве наполнителя γ -Al₂O₃ вело к повышению коэффициента трения до 0.42.

Предел прочности на сжатие полученных образцов определяли с помощью машины для механических испытаний WDW-100E. В результате испытаний установлено, что образцам содержащим графит соответствует предел прочности на сжатие 649 МПа, а образцам наполненным γ-Al₂O₃ – 582 МПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 15-08-08032 а.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ COCTAB ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ АМГ6+0.3%C60+AL2O3 И АМГ6+0.3%C60+ALN INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE EFFICIENCY OF GAS DYNAMIC SPRAYING AND STRUCTURAL PHASE COMPOSITION OF HETEROGENEOUS COATINGS OF AMG6 + 0.3% C60 + AL2O3 AND AMG6 + 0.3% C60 + ALN

Аборкин А.В¹, Собольков А.В.¹, Архипов В.Е², Евдокимов И.А.³

Aborkin A.V., Sobol`kov A.V., Arkhipov V.E., Evdokimov I.A.

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

2 - РФ, Институт машиноведения РАН

3 - РФ, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Методом холодного газодинамического напыления механически синтезированных порошков систем AMr6+0.3%C60+Al2O3 и AMr6+0.3%C60+AlN получены гетерогенные покрытия. Изучено влияние температуры и содержания керамических частиц в порошке на эффективность напыления покрытия на подложки из стали. Представлены результаты рентгеноструктурного анализа полученных гетерогенных покрытий.

The heterogeneous coatings were obtained by cold gas-dynamic spraying of mechanically synthesized powders of AMg6 + 0.3% C60 + Al2O3 and AMg6 + 0.3% C60 + AlN systems. The effect of the temperature and the content of ceramic particles in the powder on the efficiency of coating deposition on steel substrates was studied. The results of X-ray diffraction analysis of the heterogeneous coatings obtained are presented.

В данной работе, использован подход к «конструированию» новых материалов при котором гетерогенный материал представляет собой двухуровневой систему. Структура гетерогенных материалов состоит из двух подструктур: нанокомпозиционной структуры, присущей матричному материалу (AMr6/C60), и композиционной микроструктуры, характерной для материала в целом (AMr6/C60 + Al2O3 или AlN).

Порошок для холодного газодинамического напыления был получен методом механического синтеза в шаровой планетарной мельнице за два технологических передела. На первом переделе был получен нанокомпозиционный порошок AMr6/C60. На втором переделе к полученному нанокомпозиционному порошку добавляли 10, 25, 30, 35, 50, и 70 вес.% α-Al2O3 или AlN (здесь и далее указано содержание керамических частиц в порошке) и продолжали обработку.

В результате были получены порошки, представляющие собой механическую смесь, состоящую из агломератов и частиц Al2O3 или AlN. Агломераты представляют собой частицы нанокомпозиционного матричного материала, содержащего C60 и внедренные в них, а также расположенными на поверхности частицами Al2O3 или AlN.

Полученные порошки напыляли на подложки из листа Ст08кп. Для напыления использовали установку холодного газодинамического напыления ДИМЕТ-404. Режим напыления – стационарный (напыление в точку) при температуре потока воздуха 270°С и 450°С расстояние от среза сопла до поверхности подложки 10 мм, время экспозиции 15 секунд. Эффективность напыления покрытия определяли по величине прироста покрытия, которую вычисляли как разность массы подложек до и после холодного газодинамического напыления.

На рис. 1 представлена данные, отражающие влияние температуры напыления и типа керамических частиц в порошковой смеси на эффективность холодного газодинамического напыления покрытия.


Рис. 1. Влияние температуры на эффективность газодинамическокого напыления покрытий: а – АМг6 + 0.3% С₆₀ + AlN; б – АМг6 + 0.3% С₆₀ + Al₂O₃

Анализ полученных результатов показывает, что температура оказывает значительное влияние на эффективность напыления в не зависимости от типа керамических частиц. Так, например, для порошковой смеси АМг6 + 0.3% C60 + AlN увеличение температуры с 270°C до 450°C повышает эффективность напыления в ~1,7 раза. Также нужно отметить, что использование в качестве керамической добавки частиц AlN, позволяет добиться хорошей эффективности напыления порошковых смесей с высоким содержанием керамических частиц (70%) при температуре 450°C, в то время как добавки Al2O3 не позволяют этого сделать. Наибольшая эффективность напыления опытах, в не зависимости от типа керамических частиц достигается при 30-35 вес.% керамических частиц в порошковой смеси. Дальнейшее увеличение содержания керамических частиц ведет к снижению эффективности холодного газодинамического напыления.

Результаты рентгеноструктурного анализа покрытий АМг6 + 0.3% C60 +35%AlN и АМг6 + 0.3% C60 +35%Al2O3, полученных при температуре 270°C и 450°C представлены на рис. 2.



Рис. 2. Рентгеноструткурный анализ гетерогенных покрытий а – АМг6 + 0.3% С₆₀ + AlN; б – АМг6 + 0.3% С₆₀ + Al₂O₃. Цифрами обозначены: 1 – температура напыления 270°C; 2 – температура напыления 450°C

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований гетерогенных покрытий полученных при температуре 270°С и 450°С, выполненный на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, показывает, что дифрактограммы имеют качественно схожий характер. Температура напыления не оказывает влияния на фазовый состав формируемых гетерогенных покрытий. В тоже время отмечено изменение полуширин пиков, соответствующих матричному материалу при повышении температуры напыления, что свидетельствует об изменении размеров областей когерентного рассеяния покрытий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО MGO НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ NANO3-NACLO4

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF NANOCRYSTALLINE MGO ON THERMAL PROPERTIES OF THE SYSTEM NANO3-NACLO4

Амиров А.М. *, Гафуров М.М., Сулейманов С.И., Рабаданов К.Ш.

Amirov A.M. *, Gafurov M.M., Suleymanov S.I., Rabadanov K.Sh.

Россия, Махачкала, Дагестанский научный центр Российской академии наук, Аналитический центр коллективного пользования

*e-mal: aamirov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы структурные и термодинамические свойства эвтектической системы NaNO₃-NaClO₄, допированной наноразмерным оксидом магния. Показано, что в композитах NaNO₃-NaClO₄-MgO с увеличением доли оксида магния уменьшается энтальпия фазового перехода эвтектики NaNO₃-NaClO₄.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

ABSTRACT

Structural and thermodynamic properties of the NaNO₃-NaClO₄ eutectic system and its composites with nanosized magnesium oxide were studied by differential scanning calorimetry (DSC). It is shown that in the NaNO₃-NaClO₄-MgO composites, the enthalpy of the phase transition of the NaNO₃-NaClO₄ eutectic decreases with an increase in the proportion of magnesium oxide.

The work was performed on the equipment of the Analytical Center for Collective Use of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.

Ионные системы, состоящие из двух и более компонентов, и твердые электролиты имеют практическое использование в различных областях современной техники – в химических источниках тока, в качестве теплоаккумулирующих материалов и др. [1-4].

Для ионных систем особенно важными являются возможности их практического использования в качестве новых композитных ионных проводников и электролитов для химических источников тока. Композитные твердые электролиты «ионная соль – инертный наполнитель» можно рассматривать как класс ионных проводников с высокой ионной проводимостью. В нанокомпозитах структура и термодинамические характеристики ионной соли, находящейся на поверхности межфазного контакта, могут значительно изменяться. Это изменение определяется многими взаимосвязанными факторами – химическими, структурными и термодинамическими.

Поскольку термодинамические параметры ионных соединений в нанокомпозитах могут существенно изменяться, важно исследовать эту взаимосвязь и из анализа термодинамических данных судить о степени разупорядоченности ионной соли. Наиболее отчетливо процессы, связанные с разупорядочением наблюдаются при фазовых переходах солевой подсистемы композита. Поэтому в области температур фазовых переходов наблюдаются изменения энтальпии и энтропии кристалла, а наличие межфазных границ (соль – оксид) вносит вклад в дефектность кристалла, что отражается на изменении термодинамических параметров фазовых переходов.

Таким образом, исследуя термодинамику фазовых переходов в нанокомпозитах, можно извлечь информацию о разупорядоченности ионной соли в нанокомпозите, что приводит, как правило, к увеличению ионной проводимости на несколько порядков [4-6]. В данной работе приводятся результаты изучения влияния наноразмерного оксида магния на фазовый переход в ионной системе NaNO₃-NaClO₄. Для синтеза композитов NaNO₃-NaClO₄-MgO был использован нанокристаллический MqO с величиной удельной поверхности 200 м²/г.

Кривые ДСК и ДТА измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH». Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Температура начала пика определяется как точка пересечения базовой линии ДСК и касательной к переднему фронту пика. Все соотношения «NaNO₃– NaClO₄», «эвтектика–оксид» в настоящей работе приводятся в мольных долях.

Исследование системы NaNO₃-NaClO₄ методом ДСК в широком диапазоне концентраций показало, что в данной системе образуется эвтектика, с температурой плавления 226,7 °C, при содержании в смеси 60 мол% нитрата натрия. Далее полученная эвтектика и оксид магния тщательно перемешивались в соотношении 0,5эвтектика-0,5оксид.

На рис. 1 приводятся кривые ДСК второго нагревания для эвтектики NaNO₃-NaClO₄ и нанокомпозитов NaNO₃-NaClO₄-MgO. На первом нагреве энтальпия плавления эвтектики изменяется незначительно. При плавлении эвтектики происходит жидкофазное растекание, сопровождаемое смачиванием оксида магния, т.е. образуется композит NaNO₃-NaClO₄-MgO.



Рис. 1. Кривые нагревания системы «эвтектика–оксид» (2-й нагрев). 1 – NaNO₃–NaClO₄, 2 – 0,5(NaNO₃–NaClO₄)–0,5MqO, **3** – 0,3(NaNO₃–NaClO₄)–0,7MqO.

Очевидно, аморфизацией соли (солей) можно объяснить уменьшение температуры плавления эвтектики NaNO₃-NaClO₄. Возможной причиной уменьшения энтальпии плавления эвтектики в композитах может быть аморфизация ионной соли в области контакта фаз. В таблице 1 приводится энтальпия плавления эвтектики NaNO₃-NaClO₄ (в случае нанокомпозитов энтальпия плавления приводится только на массу эвтектической смеси NaNO₃-NaClO₄, т.е. без учета добавки оксида).

Аналогичные эффекты наблюдались ранее, в частности, в ряде работ [4-9] показано, что гетерогенное допирование приводит к образованию аморфных высокопроводящих фаз солей на границе раздела компонентов соль-наноразмерный инертный оксид. Очевидно, что гетерофазное допирование наноразмерным оксидом может привести к заметным изменениям структуры и фазового состава солевого компонента композита.

Таблица 1. Температура и энтальпия плавления эвтектики NaNO₃-NaClO₄ в композитах NaNO₃-NaClO₄-MgO (2-й нагрев).

состав	<i>T</i> , °C	Н, Дж/г
эвтектика NaNO3–NaClO4	227,3	180,1
0,5(NaNO3-NaClO4)-0,5MgO	224,4	158,6
0,28(NaNO3-NaClO4)-0,72MgO	211,5	121,4

Таким образом установлено, что в композитах NaNO₃–NaClO₄–MgO в низкотемпературную область смещается температура плавления эвтектики NaNO₃–NaClO₄ с возрастанием доли наноразмерного оксида магния. Энтальпия плавления эвтектики также уменьшается. Данный факт может быть обусловлен снижением доли кристаллического NaNO₃–NaClO₄ в композитах, вызванного путем аморфизации эвтектики солей.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. Думка. 1988. 192 с.
- 2. *Ефремов А.Н., Аписаров А.П., Архипов П.А., Зайков Ю.П.* Электропроводность и температура ликвидуса расплавленной системы PbCl₂-KCl-PbO // Расплавы. 2010. № 1. С. 29.
- 3. *Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю.* Теплоаккумулирующие свойства расплавов // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 192.
- 4. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. Т. 70 № 4. С. 307.
- 5. *Улихин А.С., Уваров Н.Ф.* Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов LiClO₄- MgO // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 6. С. 755.
- 6. *Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г.* Структурнодинамические свойства нанокомпозитов LiNO₃ + Al₂O₃ // Физика тв. тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2011.
- 7. *Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю.* Спектры комбинационного рассеяния и строение систем (1-х)RbNO₃ + хAl₂O₃ // Журн. структурн. химии. 2015. Т. 56. № 3. С. 481.
- 8. *Амиров А.М., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш.* Анализ системы KNO₃-Al₂O₃ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Физика тв. тела. 2016. Т. 58. № 9. С. 1864.
- 9. Uvarov, N.F., Hairetdinov, E.F., Skobelev, I.V. Composite solid electrolytes MeNO₃-Al₂O₃ (Me = Li, Na, K) // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 577.

АЛЮМОМАГНИЕВЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ MAGNESIUM ALUMINATE FIBERS BASED ON ORGANOMAGNESIUMOXANEALUMOXANES

Т.Л. Апухтина Т.Л.¹, Щербакова Г.И.¹, Жигалов Д.В.¹, Кривцова Н.С.¹,

Варфоломеев М.С. ^{1,2}, Королев А.П. ^{1,2}, Ашмарин А.А. ^{1,3}

Apukhtina T.L.¹, Shcherbakova G.I.¹, Zhigalov D.V.¹, Krivtsova N.S.¹,

Varfolomeev M.S.¹², Korolev A.P.¹², Ashmarin A.A.¹³

1 - Россия, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений» (ГНИИХТЭОС)

2 - Россия, Московский авиационный институт

(Национальный исследовательский университет)

3 - Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

E-mail: tatiana.apukhtina@yandex.ru

Получены высокотемпературные керамические волокна шпинельного состава (MgAl₂O₄) на основе органомагнийоксаналюмоксанов, впервые синтезированных в ГНИИХТЭОС. Эти волокна обладают высокой термической и химической стабильностью в широком диапазоне температур, низким удельным весом и предназначены для армирования химически стойких высокотемпературных шпинельных композитов.

High-temperature ceramic fibers of spinel composition (MgAl₂O₄) based on organomagnesiumoxanealumoxanes, first synthesized in GNIIChTEOS, have been obtained. These fibers have high thermal and chemical stability within a wide range of temperatures, low specific gravity and are intended for reinforcement of chemically resistant high-temperature spinel composites.

В 80-х гг. и 90-х гг. были разработаны высокотемпературные керамические оксидные волокна необходимые для получения высокопрочных высокотемпературных и окислительностойких керамокомпозитов. Широкое применение нашли разнообразные волокна из оксида алюминия, в том числе Saffil (ICI Ltd.), Sumika (Sumitomo Ltd.) и серии Nextel (3M). Однако ряд этих волокон имеет низкую фазу плавления на границах зерен, что ограничивает их использование при высоких температурах (T_{мах}=1100 °C) [1].

Нами методом формования из расплава при температурах 80 – 160 °С с дальнейшим отверждением и пиролизом в атмосфере воздуха получены тугоплавкие алюмомагниевые волокна (Рис. 1) на основе синтезированных в ГНИИХТЭОС волокнообразующих органомагнийоксаналюмоксанов [2]. Полученные керамические волокна оксидного состава Al₂O₃-MqO способны выдерживать температуру 1600 °С и выше.



Рис. 1 – СЭМ керамических алюмомагниевых волокон состава MgAl₂O₄ (шпинель)

Определены реологические характеристики органомагнийоксаналюмоксанов.

Изучены физико-химические свойства полимерных и керамических волокон методами ИКспектроскопии, СЭМ, ТГА, РФА и элементным анализом.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что пиролиз при 900 °С полимерных волокон на основе органомагнийоксаналюмоксанов в зависимости от мольного отношения Al:Mg, приводит к образованию MgAl₂O₄ (шпинель) (Puc. 2), MgAl₂O₄ и MgO (Puc. 3).



Рис. 2 – Рентгенограмма керамических алюмомагниевых волокон на основе органомагнийоксаналюмоксанов с мольным отношением Al:Mq =2:1



Рис. 3 – Рентгенограмма керамических алюмомагниевых волокон на основе органомагнийоксаналюмоксанов с мольным отношением Al:Mg = 1:1

Полученные керамические алюмомагниевые волокна могут быть использованы для создания нового поколения высокотермостойких, химически инертных шпинельных композитов.

Работа проведена при поддержке РФФИ проект 17-03-00331 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Y. Liu, R.M. Laine. Spinel Fibers from Carboxylate Precursor // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 1949-1959.
- 2. Пат. № 2615147 С1. Способ получения органомагнийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Г.И. Щербакова, Н.С. Кривцова, Н.Б. Кутинова, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко заявлено 10.03.2016; опубл. 04.04.2017.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS UNDER COMBINED LOADING BY PRESSURE AND SHEAR

Бажин П.М,

Bazhin P.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, olimp@ism.ac.ru

Представлены результаты экспериментального исследования СВС-процесса в условиях сочетания давления с высокотемпературным сдвиговым деформированием. Изучено влияние технологических параметров (давление плунжера, частота вращения ротора, время задержки и др.) на качество и структуру синтезированного порошка. Показано, что указанный способ позволяет синтезировать порошок и провести его измельчение за одну технологическую стадию.

It is proposed to produce composite powder materials by Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) under combined loading by pressure and shear. The influence of different technological parameters (pressure of a piston, rotation speed of a rotor, a delay before the rotor rotation) on the powder yield and quality has been investigated. The SHS under pressure with shearing allows one to realize synthesizing and milling of a powder in one technological cycle.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из наиболее перспективных направлений современного материаловедения. Продукты, синтезируемые указанным методом, характеризуются набором оптимальных эффективных свойств, которые достигаются наличием в структуре продукта фаз с взаимодополняющими комплексами физико- химических, механических и иных параметров. Основной задачей СВС традиционно является получение порошковых композиционных материалов для их использования в порошковой металлургии для изготовления изделий различного функционального назначения, в качестве различного рода защитных покрытий с использованием методов плазменного, электродугового или детонационного напыления и другие.

Широкие возможности создания новых композиционных материалов открывает использование процесса CBC в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием исходных компонентов и образующихся продуктов горения в ходе синтеза. Указанные условия реализуются в методе CBC-измельчения. Сущность метода состоит в измельчении материала, полученного в волне горения в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования и приложенного внешнего давления. Реализация метода базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопической деформации. При проведении экспериментов по CBC-измельчению был обнаружен ряд интересных явлений. Оказалось, что далеко не всегда удается полностью измельчить полученный в результате CBC материал. После окончания химической

реакции в продукте CBC протекают различные физико – химические пост – процессы. Горячий пористый материал уплотняется под действием внешнего давления, из отдельных частиц образуется структурный каркас, в материале интенсивно идет спекание и затвердевание продуктов горения, связанное с остыванием. Кроме того, в материале идет структуро- и фазообразование, кристаллизация и рекристаллизация.

В условиях эксперимента были реализованы следующие механизмы спекания: спекание в условиях действия только внутренних сил (действует до начала приложения внешнего давления) и спекание в условиях приложенного внешнего давления (от начала измельчения до конца процесса). Экспериментально показано, что конкуренция указанных механизмов спекания на фоне остывания продуктов горения CBC-материала обуславливает немонотонный характер зависимости измельченной массы продуктов от времени приложения механических воздействий. Установлено, что после CBC без приложения сдвиговых деформаций, синтезированный материал состоит практически из макроспека и для его последующего размола требуются большие усилия. Измельченная масса полученного порошка размерами частиц менее 1 мм составляет не более 5-6%. При приложении механических воздействий после CBC агломерированных частиц дисперсностью d>1 мм становится менее 10%, при этом время задержки перед приложением механических воздействий оказывает сильное влияние на выход порошка с дисперсностью d<630 мкм.

Работа выполнена по гранту Президента РФ № МК-3213.2017.8.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО ИОНАМ СЕРЫ COMPOSITE MATERIALS WITH IONIC CONDUCTIVITY OF SULFUR

Блинова Т.А., М.А. Пентин М.А., Калинина Л.А., Кошелева Е.В., Ушакова Ю.Н. Blinova T.A., Pentin M.A., Kalinina L.A., Kosheleva E.V., Ushakova J.N. Вятский государственный университет Институт химии и экологии 610000, Киров, ул. Московская, 36, Россия *e-mail: lab230@rambler.ru

Исследовалась возможность получения композиционных материалов с проводимостью по ионам серы путем гетерогенного допирования сульфидпроводящих ионных солей BaSm₂S₄ и CaY₂S₄ полупроводниковым дисульфидом циркония. Разработаны режимы синтеза гомогенных и гетерогенных сульфидных материалов. Гетерогенные смеси аттестованы методами РФА, ЭМЗА, ТГА, ДТА. Определена область температурной устойчивости – до 833К. Электропроводность гетерогенных смесей при введении свыше 5 мол.% ZrS₂ увеличивается на 2-2.5 порядка предположительно за счет локализации образующихся высокопроводящих соединений Y₂ZrS₅ и BaZrS₃ на межфазных границах ионная соль – дисульфид циркония Предположения нуждаются в подтверждении.

The possibility of obtaining composite materials with ionic conductivity of sulfur by heterogeneous doping of ionic salts sulfidated BaSm₂S₄ and CaY₂S₄ semiconducting ZrS₂ (disulfide Zirconia) was investigated. Modes of synthesis of homogeneous and heterogeneous sulfide materials are developed. Heterogeneous mixtures are certificated by methods of XPA, EMSA, TGA, DTA. The stability temperature region - 833K are defined. The electrical conductivity of heterogeneous mixtures (composite materials) with the introduction of more than 5 mol.% ZrS₂ increases by 2-2.5 orders of magnitude presumably due to the localization of the resulting highly conductive compounds Y₂ZrS₅ and BaZrS₃ at interfaces of ionic salt - disulphide zirconium. Assumptions need confirmation.

Создание и освоение новых неорганических материалов весьма актуально с точки зрения использования их функциональных свойств в различных областях науки и техники. Такие новые

функциональные материалы, как сульфидпроводящая керамика, могут найти применение в составе электрохимических приборов для анализа и высокотемпературного электролиза серосодержащих газов. Известные на настоящий момент кристаллические проводники с сульфидионной проводимостью получены в результате гомогенного допирования тиолантиноидатов щелочноземельных металлов MeLn₂S₄ полуторными сульфидами соответствующих лантаноидов Ln₂S₃ [1]. Широкому применению гомогенных сульфидионных проводников препятствует достаточно высокое сопротивление (10⁵ – 10⁸ Ом⋅см), что характеризует эти соединения как диэлектрики с преимущественно ионным типом переноса.

Цель работы – получение композиционных материалов, электропроводность выше электропроводности ионных солей, путем гетерогенного допирования известных сульфидпроводящих ионных солей BaSm₂S₄ и CaY₂S₄, кристаллизующихся в CT CaFe₂O₄ и Yb₃S₄, полупроводниковым дисульфидом циркония. Подобная модель «оксидный диэлектрик – оксидный полупроводник» достаточно широко используется для получения композиционных кислородпроводящих твердых электролитов. [2,3]

Оксидную шихту получали цитратно-нитратным методом, сульфидирование оксидной шихты проводили методом высокотемпературной реакции в потоке смеси сероуглерода с аргоном с последующим гомогенизирующим отжигом в атмосфере сероуглерода для подавления десульфидизации. Механоактивированные гетерогенные смеси ионных солей MeLn₂S₄ и гетерогенной добавки ZrS₂ спекали в инертной атмосфере при температурах 1173 – 1273К в зависимости от состава смесей. Режимы синтеза приведены в таблице 1.

Соединение	Исходные реагенты	Условия синтеза
$BaSm_2S_4$	BaO, Sm_2O_3	Обработка смеси оксидов металлов парами сероуглерода в аргоне 1273 К (8 ч)
CaY_2S_4	Y ₂ O ₃ , CaO	Обработка смеси оксидов металлов парами сероуглерода в аргоне при 1373К (6 ч)
ZrS ₂	ZrO ₂	Обработка оксида циркония парами сероуглерода в аргоне при 1573 К (10 ч)
CaY_2S_4 - ZrS_2	CaY ₂ S ₄ , ZrS ₂	Спекание в атмосфере аргона, насыщенного сероуглеродом 1223 К (7.5 ч)
$BaSm_2S_4$ - ZrS_2	$BaSm_2S_{4,}ZrS_2$	Спекание в атмосфере аргона, насыщенного сероуглеродом 1173 К (7.5 ч)

Таблина 1 –	Исхолные	пеагенты	исповиа	синтеза	сильфилных	[,] материалов
таолица 1	теходные	рсагспів,	условия	сиптеза	сульфидпыл	материалов

Аттестацию полученных сульфидных материалов проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu), сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6510 LV, электронного микроскопического анализа (ЭМА) на рентгеновском микроанализаторе INCA X-Max (Oxford Instruments), термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе DTG – 60 в тиглях из оксида алюминия в атмосфере воздуха, рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре EDX-720 (Shimadzu). Измерение электропроводности проводили в ячейке с блокирующими графитовыми электродами как на постоянной частоте 100 кГц (измеритель иммитанса E7-20), так и методом импедансспектрометрии (Z-1000P, Elins). Микроструктура всех полученных сульфидных материалов характеризуется неоднородным распределением частиц.



Рис. 1 – Микрофотографии композитов: a) 80 мол.% BaSm₂S₄ - 20 мол.% ZrS₂, 6) 80 мол.% CaY₂S₄ - 20 мол.% ZrS₂

Методы РФА, ЭМА и рентгенофлуоресцентного анализа показали, что заданный элементный состав композиционных смесей BaSm₂S₄ - ZrS₂ и CaY₂S₄ - ZrS₂ в результате синтеза сохраняется, однако гетерогенные смеси, кроме исходных сульфидов, содержат следы новых химических соединений – BaZrS₃ и Y₂ZrS₅. По данным TГА гетерогенные смеси устойчивы до 833 – 848 К, после чего сульфидный материал частично окисляется. Для композиционной смеси BaSm₂S₄ - ZrS₂ на кривых ДТА наблюдается экзотермический пик при температурах 948 – 954 К, в зависимости от состава, что можно связать с данными РФА об образовании в исходной смеси BaSm₂S₄ - ZrS₂ нового химического соединения BaZrS₃, кристаллизующегося в решетке перовскита. Температурная зависимость электропроводности носит линейный Аррениусовский характер для образцов обеих гетерогенных систем во всем температурном интервале устойчивости сульфидных фаз, а рассчитанные величины энергии активации характеризуют полученные композиты как смешанные ионно-электронные проводники.



Рис. 2 – Температурные зависимости электропроводности: a) (A) CaY₂S₄ – х мол.% (B) ZrS₂; б) (A) BaSm₂S₄ – х мол.% (B) ZrS₂

Электропроводность базисных ионных солей - BaSm₂S₄ и CaY₂S₄ – гораздо ниже электропроводности гетерогенной добавки и гетерогенных смесей с дисульфидом циркония. Изотермические зависимости электропроводности композиционных смесей от состава показали, что при введении свыше 5 мол. % гетерогенной добавки электропроводность резко увеличивается и на 2 - 2.5 порядка превышает электропроводность ионных солей. Кроме того, интервал рабочих температур гетерогенных смесей ниже электролитического интервала базисных сульфидпроводящих ТЭ, что облегчает эксплуатацию композитных материалов. Зависимости ионных чисел переноса и электропроводности от состава имеют одинаковые тенденции. Одной из возможных причин повышения электропроводности сульфидных ионных солей при введении дисульфида циркония можно считать образование новых высокопроводящих сульфидов, один из которых также является сульфидпроводящим ТЭ [4], локализующихся на границах фаз с неглубоким проникновением в приповерхностную область раздела фаз. Однако этот вопрос остается открытым.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh H., Medvedeva O. // Curr. Appl. Phys. 2007. № 8. P.107.
- Конышева Е.Ю. Электроповерхностный перенос WO3 в системе CaWO4-WO3: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Конышева Елена Юрьевна. – Екатеринбург, 1998. – 119 с.
- 3. Нейман, А.Я. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах Me2+{WO4} (Ca, Sr, Ba) и Me{WO4}3+ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта / А.Я Нейман, Н.Н. Пестерева, Ю.Ү.Zhou, Д.О. Нечаев [и др.] // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 7. С. 999–1012.
- Калинина, Л.А. Исследование тройной системы BaS-ZrS₂ с предполагаемой сульфидионной проводимостью [Текст]: автореф. дис. канд. хим. Наук : 00.02.01 / Л.А. Калинина; Моск. Гос. ун-т. М., 1975. 18 с.

Работа выполнена в соответствии с ГЗ №1.4539.2017/8.9

МОРФОЛОГИЯ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА FECO, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

MORPHOLOGY AND DISPERSION OF FECO ALLOY NANOPARTICLES DISPERSED IN A MATRIX OF IR PYROLIZED POLYVINYL ALCOHOL

Васильев А.А.^{1,2}, Дзидзигури Э.Л.¹, Муратов Д.Г.², Жиляева Н.А.², Карпачева Г.П.² Vasilev AA.¹², Dzidziquri E.L.¹, Muratov D.G.², Zhilyaeva NA.², Karpacheva G.P.²

1 - Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», raver.vasiljev@mail.ru 2 - Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Методом термического разложения прекурсора на основе поливинилового спирта и солей металлов получены металл-углеродные нанокомпозиты, представляющие собой наночастицы сплава FeCo, диспергированные в углеродной матрице. Синтезированные порошки исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Поверхностные характеристики материалов определялись методом БЭТ. Изучены морфология и дисперсность металлических наночастиц в зависимости от соотношения металлов в композите.

Metal-carbon nanocomposites consisting of FeCo alloy nanoparticles dispersed in a carbon matrix were synthesized by the thermal decomposition method of a precursor based polyvinyl alcohol and metals salts. The synthesized powders were investigated by X-ray diffraction, X-ray fluorescent spectrometry and transmission electron microscopy. Surface characteristics of materials were measured by BET-method. The morphology and dispersity of metal nanoparticles were studied depending on the metals ratio in the composite.

Повышенный в сегодняшнее время интерес исследователей к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен высоким потенциалом их практического применения. Такие материалы могут быть использованы в качестве катализаторов, газовых сенсоров, в качестве носителей лекарственных веществ при направленной магнитно-управляемой доставке их в орган-мишень, способны поглощать электромагнитное излучение [1 – 3]. Особый интерес стабилизированные полимерами

наночастицы металлов проявляют в теоретическом плане – как прекрасные модели влияния размерных эффектов на каталитическую активность [4].

Целью данной работы являлось получение и исследование фазообразования, морфологии и дисперсности наночастиц FeCo в зависимости от соотношения компонентов.

Металл-углеродные нанокомпозиты получены путем ИК-пиролиза в инертной атмосфере прекурсора на основе поливинилового спирта (ПВС) и гидронитратов железа и кобальта при температуре 700 °С. Особенность данного метода заключается в одностадийном процессе синтеза углеродной матрицы и формировании наночастиц сплава под действием ИК-излучения. Прекурсор готовили путем совместного растворения в воде ПВС (77 – 79 кДа), Fe(NO₃)₃·9H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O. Концентрация ПВС в воде составляла 5 % масс., суммарная концентрация металлов – 20 % масс. от полимера, соотношения металлов Fe : Co составляли 9 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 9.

Морфология металлических наночастиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB.

Фазовый состав и структурные характеристики исследовались при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» на Сг-Ка излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам и их средних размеров проводился по методике Селиванова-Смыслова [5].

Элементный состав исследуемых объектов определялся на рентгеновском аналитическом микроскопе RAM-30µ методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Характеристики поверхности металл-углеродных нанокомпозитов исследовались путем измерения изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 «Micromeritics».

В работе [6] установлено, что в металл-углеродном композите на основе ИК-пиролизованного ПВС наночастицы твердого раствора FeCo с ОЦК структурой, при равном соотношении компонентов, начинают формироваться при температуре 400 °C. Однако при этой температуре еще присутствуют оксиды железа и кобальта. А выше 600 °C металлическая фаза состоит только из твердого раствора FeCo. В данной работе температура синтеза была выбрана 700 °C для обеспечения полного восстановления оксидов железа в случае, когда железа в системе больше чем кобальта. На рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов, синтезированные при 700 °C с разным соотношением компонентов.



Рис. 1. Дифрактограммы образцов, синтезированных при 700 °C: 1) Fe : Co = 9 : 1; 2) Fe : Co = 3 : 1; 3) Fe : Co = 1 : 1; 4) Fe : Co = 1 : 3; 5) Fe : Co = 1 : 9

Элементное картирование поверхности образцов показал, что распределение элементов во всех материалах равномерное, а их элементный состав получился близким к заданному (таблица 1).

	Содержание элементов, % ат.		
Соотношение ге : Со	Fe	Со	
9:1	90	10	
3:1	75	25	
1:1	49	51	
1:3	24	76	
1:9	7	93	

Таблица 1. Результаты элементного анализа

На ПЭМ-микрофотографиях, представленных на рисунке 2, отчетливо видны темные включения – металлические наночастицы сферической формы, равномерно распределенные в более светлой, полупрозрачной углеродной матрице. Морфология наночастиц во всех образцах не отличается с изменением соотношения металлов в системе, однако углеродная матрица при соотношении Fe : Co = 1 : 9 отличается от остальных образцов отсутствием сплошности и содержанием большого количества углеродных полусфер. По ПЭМ-микрофотографиям рассчитаны средние размеры частиц, представленные в таблице 2.



Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии нанокомпозитов синтезированных при 700 °C: a) Fe : Co = 1 : 1, 6) Fe : Co = 1 : 9

Соотношение Fe : Co	Фаза металла	Удельная площадь поверхности, м²/г	Период решетки, нм	Средний размер ПЭМ, нм	Средний размер ОКР, нм
9:1	ОЦК-FeCo	195	0,2867	27	23
3:1	ОЦК-FeCo	187	0,2865	25	21
1:1	ОЦК-FeCo	21	0,2852	24	24
1.7	ОЦК-FeCo	ГО	0,2838	17	24
1.5	ГЦК- FeCo	00	0,3559	1/	48
1:9	ГЦК- FeCo	17	0,3551	48	-

Таблица 2. Размерные и структурные характеристики и величина удельной поверхности нанокомпозитов

Из таблицы 2 видно, что средний размер кристаллитов ОЦК фазы FeCo приблизительно одинаков и не

зависит от соотношения компонентов. Сравнивая средние размеры, полученные по данным электронной микроскопии, с размерами ОКР можно предположить, что частицы в образцах с соотношениями компонентов 9 : 1, 3 : 1 и 1 : 1 состоят из одного кристаллита.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы»

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. // Химия твердого тела. 2014. № 2. С. 32 38.
- 2. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Попова А.Н. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 164 – 167.
- 3. Afghahi S., Shokuhfar A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 370. P. 37 44.
- 4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- 5. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
- 6. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П. // VII Ставеровские чтение. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Красноярск, 2015. С. 39 43.

НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON HYDROSILICATE NANOTUBES WITH MAGNETIC PROPERTIES

Гатина Э.Н., Пьянковская О.В., Масленникова Т.П.

Gatina E.N., P'yankovskaya O.V., Maslennikova T.P.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия e-mail: gatina.en@iscras.ru

Методом соосаждения получены наночастицы магнетита и нанокомпозит «гидросиликатная нанотрубка Met₃Si₂O₅(OH)₄ (где Met=Mg, Ni) / магнетит». Рентгеновской дифракцией установлен состав синтезированных образцов. С помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружено наличие наночастиц магнетита как внутри нанотрубок, так и с внешней поверхности стенок трубок. Определена удельная поверхность нанотрубок, наночастиц Fe₃O₄ и композита HT(Met₃Si₂O₅(OH)₄)/Fe₃O₄.

The magnetite nanoparticles and nanocomposite "Nanotube of hydrosilicate Met₃Si₂O₅(OH)₄ (where Met=Mg, Ni) – magnetite nanoparticleswere obtained by coprecipitation. The composition of the synthesized samples has been established by X-ray diffraction. Using transmission electron microscopy, the presence of magnetite nanoparticles has been detected both inside the NTs and at the external surface of the tubes walls. The specific surface of the NTs, nanoparticles, and composit is determined.

В последнее десятилетие магнитные наноматериалы находят все большее применение в различных областях науки и техники [1]. Магнитные наночастицы, а также композиты на основе таких наночастиц, могут применяться в системах целенаправленного переноса лекарственных соединений, для обнаружения, выделения, иммобилизации и модификации биологических соединений, и в качестве контрастных материалов в магниторезонансной томографии [2].

На основе магнетита на сегодняшний день создано большое количество нанокомпозиционных материалов, таких как Fe₃O₄-слоистый минерал, Fe₃O₄-металл, Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-MnO₂, Fe₃O₄-полимер, Fe₃O₄-стекло, Fe₃O₄-цеолит и т.д. [3]

Ранее в ИХС РАН был осуществлен синтез гидросиликатных нанотрубок состава Met₃Si₂O₅(OH)₄, где Met=Mg, Ni, Co, Fe [4]. Нанотрубчатый гидросиликат сам по себе является отличным наполнителем для получения новейших полимерных материалов (конструкционные полимеры, шовные материалы, пленки мембранного назначения) [5].

Целью данной работы является получение магнитного нанокомпозиционного материала на основе синтезированных нанотрубок гидросиликата составов Mq(Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ и наночастиц магнетита.

Синтез композиционного материала «гидросиликатная нанотрубка – магнитная наночастица» осуществляли следующим образом. Наночастицы Fe₃O₄ были получены методом химического соосаждения хлоридов железа – FeCl₃·6H₂O и FeCl₂·4H₂O. После сливания водных растворов 2.0 M FeCl₂·4H₂O и 1.0 M FeCl₃·6H₂O смесь помещали на магнитную мешалку и в раствор по каплям добавляли 1.0 M водный раствор NaOH. Скорость добавления щелочи составляла ~ 1 каплю в секунду. После осаждения осадок насыщенного черного цвета, что косвенно указывает на образование магнетита, промывали дистиллированной водой до pH = 7—8 и сушили на воздухе при температуре 110 °C. Для получения нанокомпозиционного материала навеску гидросиликата магния или никеля, полученного по методике, описанной в [4], вносили в раствор солей на стадии первоначального смешивания.

Все полученные после заполнения образцы исследовали методами физико-химического анализа: рентгенофазовым, ИК спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией.

По данным РФА установлено, что при формировании нанокомпозита не происходит какой-либо деструкции трубчатой матрицы. На дифрактограммах присутствуют как рефлексы нанотрубок, так и магнетита.

По данным просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы Fe₃O₄ не только внедряются вовнутрь трубчатой матрицы, но и располагаются на внешней поверхности гидросиликата. Наночастицы магнетита имеют кубическую кристаллическую решетку и получены были в виде кубиков.

Полученный композит хризотиловые HT/Fe₃O₄ имеет ярко выраженные магнитные свойства, являясь ферромагнетиком, и потенциально может быть применен как функциональный материал в производстве магнитных полимерных пленок, шовных материалов или селективных первапорационных мембран.



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов:

1 – наночастицы Fe₃O₄ (ICPDS 19-629), 2 – нанокомпозит Mg-xp-HT/Fe₃O₄-H4, 3 – нанотрубки Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (ICPDS 43-662). – магнетит (Fe₃O₄); ●– нанотрубки Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Просвечивающая электронная микроскопия образцов нанокомпозита Mg-xp-HT/Fe₃O₄-H4, показывающая заполнение канала нанотрубки наночастицами Fe₃O₄;

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 17 (координатор акад. Н.Т. Кузнецов) и стипендии Президента РФ (грант № СП-2302.2015.1).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Wei Y., Han B., Hu X., Lin Y., Wang X., Deng X. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties // Procedia Engineering. 2012. V. 27. P. 632 – 637.
- 2. Issa B., Obaidat I. M., Albiss B. A., Haik Y. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications // Int. J. Mol. Sci. 2013. V. 14. P. 21266 21305.
- 3. Teixeira A.P.C., Purceno A.D., de Paula C.C.A., da Silva J.C.C., Ardisson J.D., Lago R.M. Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethynilestradiol // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 248 249. P. 295 302.
- 4. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg, Fe, Co, Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 69-78.
- 5. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К.А., Кручинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 6. С. 966-972.

СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ЗАМЕНЫ СЕРЕБРА В РАЗРЫВНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТАХ

COPPER-3ALUMINA NANOCOMPOSITE TO REPLACE SILVER IN ELECTRICAL CONTACTS

Гершман И.С., Гершман Е.И., Кузнецова Е.В., Перетягин П.Ю. Gershman I.S., Gershman Y.I., Kuznetsova E.V., Peretyagin P.Yu. *Россия, ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН», p.peretyagin@stankin.ru*

Рассмотрена возможность замены серебра в электрических контактах нанокомпозиционным материалом на основе меди. Изучены механические, термомеханические и физические свойства предложенного нанокомпозита. Проведены сравнительные стендовые испытания электрических контактов из меди, серебра и нанокомпозита. Изучены изменения контактного сопротивления при образовании окислов на поверхности контакта, а также потери объема материла при дуговом воздействии. Результаты исследований показали принципиальную возможность использования нового нанокомпозита из меди и алюминия в электрических контактах для замены традиционных материалов на основе серебра.

This work describes the possibility of replacing silver in electrical contacts by nanocomposite material based on copper. Thermal, mechanical and physical properties of the nanocomposite were investigated. Changes of contact resistance during the formation of oxides on the surfaces of copper, silver, and the nanocomposite was studied, as well as losses of volume when exposing these materials to an electric arc. The results of studies showed the principal possibility to use the new copper-alumina nanocomposite in electrical contacts to replace traditional silver based materials.

Введение

В настоящее время основным материалом при изготовлении разрывных и скользящих электрических контактов является серебро. При работе контактов большая часть серебра безвозвратно теряется в процессе изнашивания. Поэтому, замена серебра в электрических контактах на не драгоценный металл, например, медь, является актуальной и интересной задачей [1,2]. В качестве материала, способного заменить серебро в разрывных электрических контактах, коллективом исследователей предложен композиционный материал Cu-1 об.% Al₂O₃ [3]. На данном этапе работы были изучены свойства предложенного нанокомпозита и проведены сравнительные экспериментальные исследования различных материалов.

Материалы и методы проведения экспериментальных исследований

В качестве материала для замены серебра в разрывных электрических контактах предложен композиционный материал Cu-1 об.% Al₂O₃. Изготовление композита включало следующие этапы: 1) выплавка сплава Cu-Al; 2) перевод сплава в стружку; 3) окисление меди; 4) восстановление меди окислением алюминия; 5) высокоэнергетическая обработка материала в шаровой мельнице; 6) восстановление в среде водорода полученного порошка и 7) искровое плазменное спекание полученного порошкового материала. Таким образом, после проведения многостадийного процесса окисления и спекания порошка из исходного сплава Cu-Al, получен дисперсно-упрочненный нанокомпозитный материал состава Cu-Al₂O₃.

В целях определения свойств полученного материала исследовались его удельное электрическое сопротивление, твердость и предел прочности. Эти свойства определялись при 20 °C до и после выдержки при 800 °C и при 900 °C. Температура разупрочнения определялась по результатам измерения твердости до и после часовой выдержки при данной температуре. Свойства нанокомпозита сравнивались со свойствами холодно катанной меди марки C11000.

Испытания по определению потери объема материалов при дуговом воздействии проводятся в дуге постоянного тока при однократном воздействии дугового разряда. Для определения электрического сопротивления окисных пленок на материалах контактов образцы из трех материалов выдерживались при температуре 200 °C на воздухе в течение 1 часа, 3 часов, 5 часов, 7 часов и 10 часов. После каждого времени выдержки определялось падение напряжения на окисных пленках (контактное напряжение) при токе 100 А. Затем рассчитывали электрическое контактное сопротивление.

Стендовые испытания проводили на контакторе при напряжении 50 В, токе 1250 А. В результате испытаний определен сравнительный износ материалов контактов из меди и нанокомпозита Cu-Al₂O₃ и изменение переходного сопротивления контактов.

Для сравнения износа контактов, изготовленных из серебряного композита Ag–CdO и нанокомпозита Cu–Al₂O₃ стендовые испытания были проведены на контакторе при напряжении 1500 В, токе 1300 А.

Полученные результаты

Механические свойства, удельная электропроводность до и после часовой выдержки при 800 °С, температура разупрочнения приведены в таблице 1. Потеря объема после воздействия на материалы электрической дуги приведены в таблице 2.

Материал	Удельная электропроводность (IACS)	Предел		Предел	Температура
		прочности	Твердость	прочности	разупрочнения,
		при 20°С	(HB)	при 900°С	°C
		(МПа)		(МПа)	
Cu - Al ₂ O ₃	81/87	461/430	130/130	176/176	860
Cu	100/100	357/218	112/44	14,4/14,4	210

Таблица 1. Свойства материалов в исходном состоянии/после отжига при 800 °С.

Таблица 2. Потеря объема после воздействия на материалы электрической дуги

Материал	Ag	Ag-15%CdO	Cu	Cu - Al ₂ O ₃
Потеря объема, мм ³	14,9	11	9,2	4,8

Из таблицы 2 следует, что нанокомпозит теряет в несколько раз меньший объем по сравнению с медью, серебром и композитом Ag-CdO. Результаты проведенных испытаний показывают, что нанокомпозит Cu-Al₂O₃ обладает повышенной прочностью и твердостью по сравнению с медью. Нанокомпозит не значительно уступает меди по удельной электропроводности. Однако значение удельной электропроводности нанокомпозита превышает значение удельной электропроводности композита Ag-CdO.

Главный результат проведенных испытаний – это существенно более высокая температура

разупрочнения нанокомпозита по сравнению с температурой разупрочнения меди. Необходимо отметить, что температура разупрочнения нанокомпозита Cu-Al₂O₃ превышает температуру разупрочнения известных жаропрочных низколегированных медных сплавов. Нанокомпозит обладает высокой жаропрочностью, имея на порядок более высокую прочность по сравнению с прочностью меди при температуре 900 °C. Это позволяет рассчитывать на повышенную сопротивляемость механическому износу нанокомпозита Cu-Al₂O₃ при повышенных температурах.

Проверка влияния образования окислов на контактное сопротивление и износ осуществлялась в процессе стендовых испытаний. Результаты стендовых испытаний контактов из разных материалов приведены в таблице 3.

		Контак	ТЫ	Контактное сопротивление, мОм		
материал	Расположение	Износ	по испытаний	после		
		гасположение	контактов, г	до испытании	испытаний	
	Cu	Подвижный	0,273	0.072	0.472	
		Не подвижный	0,191	0,072	0,472	
	$Cu - Al_2O_3$	Подвижный	0,118	0.129	0.250	
		Не подвижный	0,078	0,138	0,250	

Таблица 3. Результаты стендовых испытаний при напряжении 50 В, токе	1250 A.
---------------------------------------------------------------------	---------

Не смотря на то, что начальное контактное сопротивление у меди почти в 2 раза меньше, чем у нанокомпозита, конечное контактное сопротивление у меди почти в 2 раза больше, чем у нанокомпозита. Износ медных контактов примерно в 2,5 раза больше, чем износ контактов из нанокомпозита. Таким образом, образование нестойких окислов на поверхности образцов из нанокомпозита Cu – Al₂O₃ обеспечивает надежную работу электрически контактов во время эксплуатации.

$T_{2} \wedge \pi_{M} \wedge \pi_{M}$	Cnapi	интопсисий	MOULOC	VOUTSVTOD
таолица т.	сравг	ואוטחטונכאוואו	NORUL	κυπιακίυσ

Материал контактов	Расположение	Износ контактов, мм ³
Ag-CdO	Подвижный	2,8
	Не подвижный	2,5
$Cu - Al_2O_3$	Подвижный	2,7
	Не подвижный	1,9

Контакты из нанокомпозита Cu – Al₂O₃ изнашиваются менее интенсивно по сравнению с контактами из композита Ag – CdO.

Таким образом, меньший износ электрических контактов из нанокомпозита по сравнению с медью обусловлен высокой температурой разупрочнения и образованием на поверхности нанокомпозита окислов со слабой связью с основным материалом.

При работе электрических контактов происходит деформация и упрочнение их поверхности. Медь имеет температуру разупрочнения ниже температуры рабочей области, поэтому на ее поверхности происходит наклеп с одновременным отжигом. Непосредственно у поверхности образуется слой толщиной около 300 мкм отожженной меди, способной к схватыванию при последующем замыкании электрических контактов. При последующем размыкании электрических контактов происходит отрыв частиц с одной из поверхностей размером до 500 мкм. Нанокомпозит Cu – Al₂O₃ в отличие от чистой меди обладает высокой температурой разупрочнения (800 – 860 °C). Поэтому наклепанный слой образуется на глубину до 200 мкм. Схватывание частиц поверхностей двух сопрягаемых электрических контактов происходит в существенно меньшей степени.

На поверхности электрических контактов из нанокомпозита Cu – Al₂O₃ образуются окислы, связанные с основным материалом существенно слабее, чем в случае меди. В связи с этим, они способны к

самостоятельному отслоению от основного материала электрического контакта при последующих замыканиях и размыканиях.

Выводы

Нанокомпозит на основе меди Cu – Al₂O₃ способен заменить серебро в разрывных силовых электрических контактах. Нанокомпозит не уступает серебру по износу. Это связано с его высокой температурой разупрочнения и слабой связью окислов с поверхностью основного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0199 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор RFMEFI57715X0199.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Braimov M., Konchits V.V., Myshkin Electrical contacts: Fundamentals, Applications and Technology // CRC Press, New York. 2016
- 2. Гершман И.С., Перетягин П.Ю., Миронов А.Е., Гершман Е.И. Описание процессов трибосистем и разработка износостойких материалов с использованием неравновесной термодинамики и теории самоорганизации // Вестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта. 2016. №5. С. 271 277.
- 3. Гершман Е.И., Кузнецова Е.В., Перетягин Н.Ю. Разработка требований и выбор перспективных материалов для разрывных электрических контактов взамен серебросодержащих //Автоматизация и управление в машиностроении. 2016. № 1 (23). С. 5-9.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА $V_2O_3@C$ Hydrothermal method of obtaining and research of properties of Nanocomposite $V_2O_3@C$

Городецкий Р.С.^{1,2}, Захарова Г.С.¹

Gorodetsky R.S., Zakharova G.S.

1Россия, Институт химии твердого тела УрО РАН 2Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

rgorodetsky@mail.ru

В данной работе предложен новый гидротермальный метод получения нанокомпозита V₂O₃@C. Полученный образец идентифицирован методом РФА. Изучение свойств нанокомпозита V₂O₃@C проводилось следующими методами: СЭМ, КР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, БЭТ.

In this paper, a new hydrothermal method for obtaining nanocomposite V2O3 @ C was proposed. The obtained sample was identified by the XRF method. The properties of nanocomposite V₂O₃@C were studied by the following methods: SEM, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, BET.

В последнее время все больший интерес вызывают оксиды ванадия и их производные. Это обусловлено физическими и химическими свойствами данных соединений, которые позволяют применять их в качестве катализаторов, катодных материалов обратимых литий-ионных батарей и т.д. Разработка новых методов их получения является важным аспектом для улучшения свойств данных соединений.

Разработан и защищён патентом новый гидротермальный метод получения нанокомпозита V₂O₃@C. Жидкофазное взаимодействие исходных компонентов обеспечивает гомогенное формирование оксидной и углеродной составляющих композита. В результате взаимодействия происходит мягкое восстановление ионов ванадия до V³⁺.

Композит V₂O₃@С кристаллизуется в гексагональной сингонии (ICSD #96-901-4899) с параметрами элементарной ячейки: а = 4.9504 Å, с = 14.0248 Å. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, частицы V₂O₃@С имеют форму микропластин длиной 400 - 800 нм и толщиной 30 - 40 нм. Наличие свободного углерода в синтезированном композите исследовано методом КР-спектроскопии. В области спектра 1100 – 1700 см⁻¹ наблюдаются две интенсивные линии характерные для графитоподобного углерода: 1359 см⁻¹ (Dлиния) и 1592 см⁻¹ (G-линия). Присутствие углерода в композите V₂O₃@C также подтверждено термогравиметрическими измерениями, совмещёнными с масс-спектрометрией. На кривой ДСК в интервале температур 300–400 °C фиксируется сильный экзоэффект, соответствующий окислению углеродной составляющей композита. При этом на зависимостях ионного тока от температуры (кривые массспектроскопии) наблюдается в качестве основного продукта разложения композита диоксид углерода СО2 (m/z = 12 и 44). На кривой ТГ в области низких температур (<150 °C) наблюдается убыль массы на 1.78 вес.%. соответствующая выделению воды (m/z = 18), адсорбированной на поверхности композита. При повышении температуры выше 400 °C происходит окисление ванадия (III) до ванадия (V). На кривой ТГ в данной области температур наблюдается прибыль массы около 2.86 вес.%, соответствующая поглощению кислорода (m/z = 32) в результате окисления. Интенсивный эндоэффект при 680 °С соответствует плавлению конечного продукта термолиза композита пентоксида ванадия V₂O₅. Процесс горения сопровождается убылью массы на 16.37 вес.%, позволяющей оценить содержание углерода в композите. Методом БЭТ определены площадь удельной поверхности V₂O₃@С и преимущественный диаметр пор, равные 25.8 м²/г и 5 нм, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

МОДЕЛЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ЛЁГКИМИ КУБИЧЕСКИМИ СИЛОВЫМИ ЯЧЕЙКАМИ MODEL OF COMPOSITE MATERIAL WITH LIGHT CUBIC POWER CELLS

Драцкая А.И., Якимова Е.И.

Dratskaya A.I, Yakimova E.I.

Россия, ФГБОУ ВО Национальный исследовательский Московский государственный строительный





университет, Мытищинский филиал, dratskayaa@yandex.ru, Liz652330@yandex.ru

В работе изучается экспериментальный способ получения лёгкой и прочной силовой ячейки заданной формы для перспективного композиционного материала. Этот способ основан на аналогии с мыльными плёнками и связан с теорией минимальных поверхностей. Изучены только кубические силовые ячейки. Для нахождения рациональной формы силовой ячейки надо изготовить проволочный кубический каркас и посмотреть на мыльную поверхность, которая будет на него натянута. Опыт показал, что возможно конечное число комбинаций мыльных плёнок, основными из которых являются три

варианта. На основе этих вариантов изготовлена упрощённая модель композиционного материала.

The experimental method of obtaining a light and strong power cell of a given shape for a promising

composite material is studied. This method is based on analogy with soap films and is related to the theory of minimal surfaces. Only cubic power cells are studied. To find the rational form of the power cell, it is necessary to make a wire cubic frame and look at the soap surface, which will be stretched on it. Experience has shown that there may be a finite number of combinations of soap films, the main of which are three options. Based on these options, a simplified model of the composite material is made.

Рациональную форму силовых кубических ячеек теоретически очень трудно определить. Эту задачу можно решить экспериментально, если наблюдать за известным природным явлением, за натяжением мыльных плёнок на различные контуры. Теоретически такие задачи изучаются в теории минимальных поверхностей, которая в настоящее время разработана не очень глубоко. Практически надо изготовить проволочный каркас заданной формы и посмотреть на структуру натянутых на него мыльных плёнок. Мыльные плёнки на каркасе обладают двумя важными свойствами, которые можно обосновать из опытных наблюдений. Во-первых, мыльные плёнки образуют самую лёгкую конструкцию. Теоретически это связано с минимальной потенциальной энергией поверхностного слоя жидкости, а практически обосновывается наблюдением за мыльными пузырями, способными подниматься в воздухе. Во-вторых, мыльные плёнки образуют очень прочную конструкцию. Достаточно посмотреть на долгое существование мыльных пузырей в воздухе. Если мыльные плёнки обладают минимальной площадью и большой прочностью, то аналогию с ними надо применить для создания перспективного композиционного материала [1-3].

В этой работе изучается только кубическая силовая ячейка. Задача заключается в определении формы силовой плёночной структуры, натянутой на кубический каркас. Для решения этой задачи был изготовлен проволочный кубический каркас, а затем были исследованы образующиеся на нём мыльные плёнки. Первый вариант натяжения мыльных плёнок по шести граням куба является неустойчивым и очень быстро переходит во второй вариант с треугольниками и трапециями из плёнок, сходящихся к маленькому пустому квадрату в середине кубического каркаса. Возможен третий вариант формы мыльных плёнок с небольшим кубиком в середине большого кубического каркаса, но у внутреннего кубика шесть граней не плоские, а слегка скруглённые.

После изучения мыльных плёнок на кубическом каркасе, сходящихся к небольшим фигурам в середине кубика, было предложено сначала изготовить приближённую модель перспективного композиционного материала. В приближённой модели предполагаем, что квадрат или кубик в середине большого кубического каркаса настолько маленькие, что их размерами можно пренебречь. Тогда получатся две четырёхугольные пирамиды, вписанные в куб, перевёрнутые друг относительно друга и сходящиеся к одной центральной точке большого куба. Верхняя пирамида лежит на нижней, соприкасаясь с ней вершиной. Модель перспективного композиционного материала с силовыми кубическими ячейками, составленными из вписанных в куб четырёхугольных пирамид, была склеена из бумаги, а потом покрыта нитролаком, чтобы придать прочность плёнкам и защитить их от влаги. Реализация предложенного теоретического упрощения показана на рис.1.



Рис.1. Соприкасающиеся пирамиды и реализация модели

В перспективном композиционном материале можно применить не касание вершин пирамид в точке, а соединение их по граням. Для этого надо одну панель из пирамид вложить в другую. При таком вложении не будет сосредоточенных сил с большим давлением, нагрузка равномерно распределится на все силовые ячейки материала, на пирамиды, составленные в пересекающиеся кубы. Бумажно-лаковая модель перспективного композиционного материала и конструкция из таких вложенных друг в друга панелей была изготовлена и неоднократно демонстрировалась на прочность, выдерживая грузы от 16 до 72 кг. На рис.2 показан принцип вложения предложенных панелей из пирамид и фотографии, демонстрирующие прочность предложенной модели композиционного материала.



Рис.2. Вложение пирамидальных панелей и демонстрация прочности

На конструкцию, составленную из таких вложенных панелей, без опасения вставали школьники и студенты массой до 72 кг. При самой большой нагрузке лаковая бумага треснула только в двух местах по горизонтальным рёбрам-стыкам пирамид, но ни одна пирамида в силовой ячейке не разрушилась. Это означает, что распределение нагрузки произошло по граням пирамид, а разрыв в рёбрах объясняется неточностью технологического процесса изготовления конструкции из бумаги.

Следующий этап в исследовании модели нового лёгкого и прочного композиционного материала связан с более точными повторениями мыльных поверхностей на кубическом каркасе. Это вторая и третья модели композиционного материала. Во второй модели в центре большой кубической ячейки находится маленький пустой квадрат, а в третьей – маленький пустой куб. Новые структуры композиционного материала показаны на рис.3.



Рис.3. Новые структуры композиционного материала

Вторая структура с маленьким пустым квадратом в середине принципиально отличается от первого и третьего вариантов, потому что в ней видно свойство геометрической анизотропии, которое приведёт к анизотропии прочности.

Выводы.

Аналогия структуры нового композиционного материала с мыльными плёнками и положениями теории минимальных поверхностей позволила определить направления поиска формы силовых ячеек. Приближённая модель композиционного материала с упрощённой формой ячеек экспериментально позволила доказать прочность новой разработки и перспективность её применения на практике.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Структуры на основе минимальных поверхностей / II Международная школа конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», 20-23 сентября 2016. – Казанский (Приволжский) федеральный университет. – Казань: Изд. К(П)ФУ, 2016. - С.228. – Эл. ресурс: http://media.wix.com/uqd/14a693 b2c3ef2616904b0e83da5ff924c337a3.pdf
- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Минимальные кубические структуры из стержней и плёнок / Х Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах». – Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 24-29 октября 2026. – Секция «Новые материалы и технологии». – С.47-48. – Электронный ресурс: http://ysc.spbstu.ru/forum2016/Forum2016.pdf
- 3. Драцкая А.И., Скворцова А.А. Минимальные кубические ячейки из стержней и плёнок для композиционного материала / 59-я Всероссийская научная конференция с международным участием. МФТИ-ФАЛТ, г. Жуковский, Московская область. 21-26 ноября 2016 Секция «Прочность летательных аппаратов». Доклад 1505. Электронный ресурс: http://conf59.mipt.ru/static/reports_pdf/1505.pdf

УПРАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ БИОМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ И КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПРЕССОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

CONTROL OF CHARACTERISTICS OF BIOMORPHIC CARBON AND SILICON CARBIDE MATERIALS BY PREPRESSING OF WOOD

Ершов А.Е., Шикунов С.Л., Курлов В.Н.

Ershov A.E., Shikunov S.L., Kurlov V.N.

Россия, Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ PAH), ershov@issp.ac.ru.

Аннотация.

В работе изучено влияние предварительного прессования различных пород древесины на структуру и свойства биоморфных углеродных каркасов и SiC-Si-C композитов на их основе. Исследованы механические и электрические свойства полученных материалов. Показано, что такая обработка позволяет существенно повысить прочность биоморфных SiC-Si-C композитов за счет увеличения содержания в них карбида кремния, а также позволяет в широких пределах управлять электрическим сопротивлением материала за счет изменения соотношения в нем долей углерода, кремния и карбида кремния.

Abtract

The effect of preliminary pressing of different wood species on the structure and properties of biomorphic carbon preforms and SiC-Si-C composites on their base has been studied. The mechanical and electrical properties of the obtained materials are investigated. It is shown that this treatment allows to significantly increase the strength of biomorphic SiC-Si-C composites due to the increase in the content of silicon carbide in them, and also allows to control the electrical resistance of the material within a wide range by changing the ratio of carbon, silicon and silicon carbide in it.

Непрерывное повышение требований к материалам заставляет разрабатывать новые методы их получения и переходить от косвенных методов создания их структуры (термообработка, деформация и др.) к прямому управлению фазовым составом на микро-, нано- и даже атомном уровне (аддитивные технологии, литография, молекулярная сборка и др). Одним из перспективных методов, сочетающих в себе возможность управления структурой материала с достаточно высокой производительностью и сравнительно низкой стоимостью, является изготовление биоморфных материалов.

Для их получения используются материалы биологического происхождения, однако наибольшее распространение получили биоморфные материалы на основе древесины, обладающие уникальным микроканальным строением (Рис. 1a). Несмотря на многообразие методов получения биоморфных материалов (LSI, PVD, CVD, и др.), в большинстве из них процесс начинается с пиролиза древесины, с последующим переводом полученного биоуглерода в карбидные, нитридные или оксидные каркасы. В связи с этим крайне важной задачей является разработка методов управления характеристиками углеродных каркасов и в первую очередь их плотностью. Это можно осуществить путем выбора исходной породы древесины, плотность которой варьируется от 0,12 г/см³ для бальсы до 1,3 г/см³ у бакаута, однако плотность широко распространенных пород находится в существенно меньшем диапазоне (~0,4 – 0,7 г/см³), а низко- и высокоплотные породы древесины обычно мало распространены и имеют высокую стоимость. Кроме того, в зависимости от условий произрастания, плотность древесины может различаться на десятки процентов, что затрудняет прогнозирование свойств биоморфных материалов. В связи с этим большой интерес вызывает возможность дополнительного управления структурой и свойствами биоморфных углеродных каркасов и материалов на их основе за счет предварительного прессования древесины.

К настоящему времени наиболее изученными являются биоморфные SiC-Si-C композиты, полученные методом инфильтрации биоуглеродных заготовок расплавом кремния (Liquid silicon infiltration (LSI)). Большой интерес к таким композитам связан с отсутствием усадок при силицировании, что позволяет задавать форму конечного изделия на стадии мягкой углеродной заготовки, существенно упрощая обработку и снижая стоимость конечного изделия. По своей механической прочности И химической стойкости биоморфные SiC-Si композиты несколько уступают лучшим карбидокремниевым изготовленным керамикам, П0 традиционным технологиям, что связано с существенным (30-50 %) содержанием в них кремния.

Предварительное прессование древесины открывает широкие возможности для управления фазовым составом биоморфных SiC-Si-C композитов. В связи С ЭТИМ исследование данного вопроса крайне интересно, т.к. за счет карбида увеличения содержания кремния можно существенно повысить механическую прочность материалов, а изменение соотношения фаз (кремния, углерода и карбида кремния) позволяет управлять электрическими характеристиками биоморфных композитов, что важно для изготовления нагревательных элементов – еще одной областью применения карбидокремниевых материалов.



Рис. 1 – Биоуглеродные каркасы на основе непрессованной (а) и прессованной (б) древесины березы.

В работе было изучено влияние предварительного уплотнения на структуру и свойства биоморфных углеродных каркасов и SiC-Si-C композитов на основе древесины различных пород. Было показано, что прессование ведет к искажению клеточных стенок древесины и уменьшению пористости древесины, что в свою очередь приводит к изменению структуры биоуглеродных каркасов (Рис. 16) на ее основе и повышению их плотности более чем в 2 раза при высоких степенях деформации. Кроме того, было показано, что наличие в прессованной древесине «замороженных» после горячего прессования внутренних напряжений также оказывает влияние на усадки образцов во время пиролиза, снижая их величину.

Повышение плотности биоуглеродных каркасов оказало существенное влияние на фазовый состав материалов. В частности в биоморфных композитах на основе березы (Рис. 2) такая обработка привела к увеличению содержания карбида кремния с 44,4 до 76,9 об. %, что позволило существенно увеличить прочность материала на изгиб (с 240 до 360 МПа) и на сжатие (с 1,85 до 2,04 ГПа).



Рис. 2 – Биоморфные SiC-Si-C композиты на основе непрессованной (а) и прессованной (б) древесины березы.

Прессование также существенно повлияло на электрические свойства биоморфных материалов. Удельное электрическое сопротивления биоуглеродных каркасов на основе прессованной древесины за счет уменьшения их пористости снизилось в 1,5-2 раза. Удельное сопротивление биоуглерода наоборот возросло (на 10-30 % в зависимости от условий прессования), что вероятно связано с возникновением при прессовании дефектов в клеточных стенках древесины, которые нарушают структуру биоуглерода после пиролиза. Повышение плотности биоуглеродных каркасов привело к увеличению содержания остаточного углерода в материале после силицирования, что позволило снизить электрическое сопротивление биоморфных SiC-Si-C композитов примерно на порядок. Это является важным практическим результатом, так как может быть использовано для снижения сопротивления и, соответственно, температуры концов нагревательных элементов на основе биоморфных карбидокремниевых композитов, для обеспечения возможности подключения к нагревателю токоподводящих проводов и уменьшения тепловых потерь во время работы. Макетный образец таких нагревателей представлен на рисунке 3.



Рис. 3 – Макет нагревательного элемента

Проведенные исследования подтверждают большой потенциал использования предварительного прессования древесины для управления характеристиками биоморфных углеродных и карбидокремниевых материалов. Показано, что диапазон изменения свойств материала, достигаемый такой обработкой, очень широк, что позволяет оптимизировать их под конкретные применения. При этом высокая пластичность древесины позволяет управлять пространственным распределением свойств материала, что традиционными методами достаточно сложно осуществить.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННОГО Р6М5 ПОКРЫТИЯ

EFFECT OF ELECTROMECHANICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF PLASMA SPRAYED R6M5 COATING

Иванников А. Ю., Радюк А. А., Комлев Д. И., Калита В. И. *Россия, ИМЕТ РАН, ivannikov-a@mail.ru*

Принципиальной целью данного исследования была оценка влияния электромеханической обработки на структуру и свойства плазменно-напыленного покрытия из порошка быстрорежущей стали Р6М5. Покрытие было напылено воздушной плазмой на подложку из низкоуглеродистой стали и затем электромеханически обработано с различной плотностью тока и скоростью обработки. Микроструктурные исследования полученного покрытия показали фундаментальные изменения с образованием наноструктурных кристаллических фаз. В результате обработки ЭМО количество пор снизилось с 10.0±1.5% до 2.0±0.5%, микротвердость увеличилась с 3.1±0.5 ГПа до 8.0±0.5 ГПа, а скорость износа снизилась с (1.96±0.15)•10⁻⁶ mm³/m до (2.81±0.27)•10⁻⁷ mm³/m.

The principal aim of this study was to evaluate the effect of electromechanical treatment (EMT) on the structure and properties of the air plasma sprayed coatings from high speed steel R6M5. The coating was plasma sprayed on a substrate of low carbon steel and then finished using the EMT with different values of current density and processing speed. The results of the microstructural studies of the treated by the EMT plasma sprayed coating showed fundamental changes with the formation of nanostructured crystalline phases. As a consequence of the coating thus formed, the number of pores in the coating structure reduced from $10.0\pm1.5\%$ to $2.0\pm0.5\%$, the surface microhardness at 200 gf increased from 3.1 ± 0.5 GPa to 8.0 ± 0.5 GPa, the wear rate decreased from $(1.96\pm0.15)\bullet10^{-6}$ mm³/m to $(2.81\pm0.27)\bullet10^{-7}$ mm³/m. The wear rate of the counterface decreased from $(3.38\pm0.55)\bullet10^{-5}$ mm³/m to $(1.69\pm0.45)\bullet10^{-6}$ mm³/m.

В текущем исследовании продолжается изучение влияния электромеханической обработки (ЭМО) на структуру и свойства плазменных покрытий [1-4]. Для плазменного напыления был выбран порошок быстрорежущей стали P6M5.

Целью исследования была оценка влияния режимов ЭМО на структуру и свойства плазменнонапыленного Р6М5 покрытия.

Для плазменного напыления использовали два типа порошков. Порошок нихрома H80X20 для напыления подслоя и защитного слоя от окисления основного износостойкого слоя. Для напыления износостойкого слоя использовали порошок быстрорежущей стали P6M5.

Плазменное напыление осуществили на модернизированной установке УПУ-3Д с использованием насадка на плазматрон ПП-25. Насадок предназначен для формирования местной защиты напыляемого порошкового материала от атмосферы, а также для снижения теплового воздействия плазменной струи на подложку [5].

В ходе плазменного напыления было сформировано трёхслойное покрытие H80X20-P6M5-H80X20. Были напылены 12 образцов для исследования износостойкости по схеме вал частичный вкладыш. В качестве контртел были использованы кольцевые сегменты из серого чугуна Сч21. Дополнительно был напылен образец для определения влияния режимов ЭМО: плотность тока (400, 700, 1000 А/мм²) и скорость обработки (1,57, 2,38 3,39 м/мин).

После ЭМО плазменных покрытий были подготовлены шлифы сечения покрытия для исследования структуры и микротвердости. Перед испытанием на износ (по схеме вал-частичный вкладыш) на всех образцах был со шлифован защитный слой H80X20.

Микротвердость 200 г плазменно-напыленного P6M5 покрытия 3.1±0.5 ГПа. Микротвердость 200 г

обработанного ЭМО покрытия повышается с 5.3±0.5 ГПа до 8.0±0.5 ГПа, соответственно с увеличением плотности тока 400 – 1000 А/мм². Такое увеличение микротвердости объясняется уплотнением покрытия, резистивной сваркой по границам напыленных частиц и формирование наноструктурных кристаллических фаз в напыленных частицах.

Износостойкость плазменно-напыленного P6M5 покрытия и обработанного ЭМО покрытия (1.96±0.15)•10⁻⁶ mm³/m и (2.81±0.27)•10⁻⁷ mm³/m, соответственно. Износостойкость для контртела в контакте с плазменно-напыленным P6M5 покрытие и обработанным ЭМО покрытием (3.38±0.55)•10⁻⁵ mm³/m и (1.69±0.45)•10⁻⁶ mm³/m, соответственно.

В заключении необходимо отметить, что высокая микротвердость, уплотнение покрытия и упрочнение границы между напыленными частицами ожидаемо улучшило износостойкость. Формирование нанокристаллических упрочняющих фаз и повышение когезионной прочности привело к снижению износа контртела после ЭМО в 20 раз.

Работа выполнена при поддержке гранта МК-1429.2017.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. В.П. Багмутов, В.И. Калита, И.Н. Захаров, С.Н. Паршев. Исследование структуры и механических свойств плазменных покрытий после электромеханической обработки. Физхом. 2007, № 3, с. 22 28.
- 2. В.И. Калита, В.П. Багмутов, И.Н. Захаров, Д.И. Комлев, А.Ю. Иванников. Упрочнение плазменных покрытий электромеханической обработкой. Физхом. 2008. № 1, с. 38-42.
- 3. Н.Г. Дудкина, И.Н. Захаров, В.С. Ермолов, А.Ю. Иванников. Зависимость микротвёрдости регулярных дискретных структур поверхностного слоя среднеуглеродистой стали от режимов электромеханической обработки. Проблемы машиностроения и надёжности машин. - 2006. - №5. - С. 62-68.
- A.Yu. Ivannikov, V.I. Kalita, D.I. Komlev, A.A. Radyuk, V.P. Bagmutov, I.N. Zakharov, S.N. Parshev. The effect of electromechanical treatment on structure and properties of plasma sprayed Ni-20Cr coating. (2016) Journal of Alloys and Compounds, 655, pp. 11-20.
- 5. Калита В.И., Комлев Д.И. «Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой» М. Издательский Дом Библиотека. 2008 г. 400 с.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ И/ИЛИ ОТКРЫТОГО ПЛАМЕНИ

PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES SWELLING IN HEAT FLOWS AND/OR OPEN FIRE

Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Ощепкова Т.Е.

Istomina T.S., Tiunova T.G., Yakushev R.M., Oschepkova T.E.

РФ, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук («ИТХ УрО РАН»), Email: IstominaS@yandex.ru

В работе представлены экспериментальные результаты по оценке свойств новых интумесцентных (вспучивающихся) материалов на основе каучук-эпоксидной матрицы, наполненной углеродным сырьем. Установлены температуры начала вспучивания материалов. Показано, что ввод наполнителей повышает выход коксового остатка, способствует вспучиванию материалов, а так же повышает их теплоемкость, теплои температуропроводность.

The experimental data on the properties of novel intumescent (swelling) materials based on rubber-epoxide matrix and carbon fillers have been presented. The temperatures of swelling beginning have been found. The

introduction of the fillers has been shown to result in the increase of the coke residue yield, better swelling of the materials, the rise in heat capacity, heat- and temperature conductivity of the composites.

Вспучивающиеся (интумесцентные) материалы – одни из наиболее эффективных и легких в применении материалов для защиты различных поверхностей от высокотемпературного воздействия. Их защитное действие основано на способности многократно увеличиваться в объеме под воздействием высокотемпературных тепловых потоков и/или открытого пламени. Образуя пенококс, они отодвигают границу раздела «защищаемый материал – тепловой поток», тем самым, предохраняя конструкции от разрушения [1]. Основными составляющими данных материалов являются вспучивающаяся коксообразующая фаза и дополнительные компоненты – пластификаторы, наполнители и пр. [2].

В данной работе были исследованы свойства, ранее созданных интумесцентных материалов [3], на основе каучук-эпоксидной матрицы и углеродного сырья (высокотемпературные каменноугольные пеки (ВТП), нефтяная коксующая добавка (ДК) и технический углерод (ТУ)).

Одной из важных характеристик интумесцентных материалов является температура начала вспучивания (рис. 1). Анализ кривых позволяет сказать, что материалы, наполненные нефтяной ДК и пеками вспучиваются. Их температуры вспучивания близки. Полимерная матрица и материал, наполненный ТУ, не вспучиваются, а лишь размягчаются под воздействием нагрузки и высокой температуры.



Рис.1. Термомеханические свойства термомеханического анализа материалов.

Кривые: 1–полимерная матрица, наполненная высокотемпературным каменноугольным пеком; 2– полимерная матрица, наполненная термоокисленным каменноугольным пеком; 3– полимерная матрица, наполненная нефтяной коксующей добавкой; 4– полимерная матрица, наполненная техническим углеродом, 5- полимерная композиция.

Исследование теплофизических характеристик показало, что ввод наполнителей в полимерную матрицу увеличивает как теплоемкость, так и тепло- и температуропроводность (табл. 1).

Материал	Теплопровод- ность, Вт/(м·К)	Теплоем- кость, Дж/(кг·К)	Плот-ность, кг/м³	Температуро- проводность, а·10 ⁻⁷ м²/с
Полимерная матрица	0,17	1,31	1020	1,26

Таблица 1 – Теплофизические свойства вспучивающихся материалов

Полимерная матрица и термоокисленный пек	0,28	1,23	1100	2,06
Полимерная матрица и	0.25	1.10	1100	2.04
нефтяная ДК	0,25	1,10	1100	2,04
Полимерная матрица и ВТП	0,35	1,13	1100	2,80

Известно, что с точки зрения огне- и теплозащитных свойств материалы, защищающие поверхность от высокотемпературного воздействия должны обладать высокой теплоемкостью и низкой тепло- и температуропроводностью. Наиболее близко данным требованиям соответствует материал, содержащий нефтяную ДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК», договор №12279ГУ/2017 (вн. номер 0033359), ПФО, Пермский край).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Qing Zhang, Yinghong Chen. Synergistic effects of ammonium polyphosphate/melamine intumescent system with macromolecular char former in flame-retarding polyoxymethylene// Journal of Polymer Research. – 2011.
 - № 18. – P. 293–303.
- 2. Ненахов С. А., Пименова В. П., Натейкина Л. И. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония// Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т.18, № 7. С. 51-58.
- 3. Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Москалев И.В. Модификация каучук эпоксидной матрицы углеродным сырьем для теплозащитных материалов// Каучук и резина. 2016. № 2. С. 46-49.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ LI2ZRO3 – СТЕКЛО LI2O-B2O3-SIO2 COMPOSITE ELECTROLYTES LI $_2$ ZRO $_3$ – GLASS LI $_2$ O-B $_2$ O $_3$ -SIO $_2$

Калашнова А.В., Саетова Н.С., Плаксин С.В., Панкратов А.А. Kalashnova A.V., Saetova N.S., Plaksin S. V., Pankratov A.A. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: Kalashnova@ihte.uran.ru

Изучено влияние введения литиевого боросиликатного стекла 65Li₂O·27B₂O₃·8SiO₂ (LBS) на морфологию и электропроводность Li₂ZrO₃. В результате получены композиционные электролиты состава Li₂ZrO₃ – х масс.% стекла LBS (х = 1 – 8). Для идентификации кристаллических фаз использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Поверхность сколов образцов была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Проводимость композитов Li₂ZrO₃ – х масс.% стекла LBS была измерена с помощью импедансной спектроскопии в температурном интервале 200 – 600 °C.

The influence of lithium borosilicate glass $65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$ (LBS) on the density and electrical conductivity of the Li_2ZrO_3 has been investigated. Then, series of composites $Li_2ZrO_3 - x$ wt% LBS (x = 1 - 8) were prepared. Obtained samples were characterized by X-ray diffraction; scanning electron microscopy with local microanalyses. The conductivity of the composites was studied by complex impedance spectroscopy in the temperature range of 200 - 600 °C.

Метацирконат лития Li₂ZrO₃ термодинамически устойчив к металлическому литию [1], имеет умеренную литий-катионную проводимость при высоких и средних температурах и низкую электронную составляющую проводимости [2, 3], что делает его привлекательным материалом для использования в качестве твёрдого электролита в литиевых источниках тока.

Получить керамику Li₂ZrO₃ с высокой плотностью достаточно сложно. В настоящее время для увеличения плотности керамических твёрдых электролитов широко используется введение различных добавок, способствующих спеканию, в том числе стекол [5-9]. Так, в [10] показано, что введение литиевого боросиликатного стекла 65Li₂O·27B₂O₃·8SiO₂ увеличивает плотность и общую проводимость тетрагонального LLZ на два порядка. В данной работе нами было изучено влияние введения литиевого боросиликатного стекла на свойства метацирконата лития.

Исследуемые материалы получали нитратным методом с последующим синтезом по керамической технологии. Предварительно просушенные Li₂CO₃ («х.ч.») и ZrO₂ («ч.д.а.») смешивали в требуемом соотношении, растворяли в разбавленной азотной кислоте при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и выпаривали досуха. Синтез метацирконата лития производился в стеклоуглеродном тигле в вакууме с периодической продувкой гелием для уменьшения парциального давления выделяющегося CO₂ с последующей выдержкой при температуре 940 °C в инертной атмосфере. Заключительный отжиг осуществляли на воздухе в течение 1 часа при 600 °C для удаления следов углерода. Полноту прохождения синтеза контролировали методом РФА и сравнением массы полученного продукта с расчетной. Варка литиевого боросиликатного стекла проводилась при 1200 °C в течение 1,5 ч. в платиновом тигле. Образцы были получены традиционным способом закаливания расплава и отожжены при температуре ниже температуры стеклования. Согласно РФА, полученное стекло является рентгеноаморфным.

Полученные метацирконат лития и стекло смешивали в требуемом соотношении и гомогенизировали в планетарной мельнице FRITSCH с агатовыми шарами диаметром 10 мм. Из полученных смесей прессовали образцы в виде круглых таблеток, которые затем спекали в стеклоуглеродных тиглях в реакторе из нержавеющей стали в инертной атмосфере при 950 °C. На рис. 1 представлены дифрактограммы полученных веществ. Как видно, при введении 1 – 6 масс.% LBS полученные композиты однофазны. При введении стекла в количестве более 8 масс.% наблюдается появление дополнительного пика, который относится к Li₂B₄O₇.



Рис.1 Дифрактограммы композитов Li₂ZrO₃ – х масс.% LBS (х =1-8): #Li₂B₄O₇ (PDF73-1397).

Увеличение содержания литиевого боросиликатного стекла сопровождается увеличением плотности композитов от 70 % (x = 1) до 89 % (x = 8). На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности сколов полученных композитов. Из микрофотографий видно, что при введении 1 масс.% стекла LBS, оно тонкой пленкой покрывает зерна Li₂ZrO₃. При введении большего количества стекла (6 масс.%) также образуется пленка, покрывающая зерна керамики, кроме того данного количества стекла хватает и для заполнения пор.

При температуре 250 °C максимальной проводимостью обладает состав с x = 6 (2.4·10⁻⁵ Cм/см). Введение стекла сопровождается увеличением проводимости композита по сравнению с чистым метацирконатом лития. При температуре 250 °C, максимум электропроводности достигается для состава с x = 6, затем она несколько уменьшается. Снижение проводимости, по-видимому, связано с присутствием примесной фазы Li₂B₄O₇. Таким образом, введение 6 масс.% стекла (LBS) позволяет существенно увеличить проводимость Li₂ZrO₃: с 1.5·10⁻⁶ до 2.4·10⁻⁵ См/см при 250 °C.



Рис.2 Микрофотографии РЭМ образцов Li₂ZrO₃ – х масс.% стекла 65Li₂O·27B₂O₃·8SiO₂ с x = 0 (1.1), 1 (1.2), 6 (1.3) и 8 (1.4).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Андреев О.Л., Баталов Н.Н., Софронова Т.В // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 2. С.61.
- 2. Helstrom E., Van Gool W. // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 59–64.
- Пантюхина М.И., Андреев О.Л., Антонов Б.Д., Баталов Н.Н // Ж. Неорганическая химия. 2002. Т. 47. С. 1778– 1781.
- 4. Lulewicz J-D., Roux N. // Fusion Engineering and Disign. 1998. V. 39. P. 745-750.
- 5. Sherstobitova E.A., Gubkin A.F., Bobrikov I.A., Kalashnova A.V., Pantyukhina M.I. // Electrochimica Acta. 2016. V. 209. P. 574–74.
- 6. Janani N., Deviannapoorani C. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 51228-51238.
- 7. Tadanaga K., Takano R., Ichinose T., Mori S. // Electrochem. Commun. 2013. V. 33. P. 51–54.
- 8. Takano R., Tadanaga K., A. Hayashi, M. Tatsumisago // Solid State Ionics. 2014. V. 255. P. 104–107.
- 9. Rosero-Navarro N.C., Yamashita T., Miura A., Higuchi M., Tadanaga K. // Solid State Ionics. 2016. V. 285. P. 6– 12.
- 10. Il'ina E.A., Raskovalov A.A., Saetova N.S., Antonov B.D., Reznitskikh O.G. // Solid State Ionics. 2016. V. 296. P. 26-30.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РЕТN, ИНИЦИИРОВАННОГО ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

SENSIBILISATION OF PETN EXPLOSION, INITIATED BY NANOSECOND LASER PULSES, WITH METAL NANOPARTICLES

Каленский А.В.¹ Звеков А.А.², Галкина Е.В.¹

Kalenskii A.V., Zvekov A.A., Galkina E.V.

1 - Кемеровский государственный университет, kriger@kemsu.ru

2 - ФИЦ угля и углехимии СО РАН, zvekovaa@gmail.com

Исследовано влияние наночастиц металлов на закономерности взрывного разложения пентаэритрит тетранитрата (PETN), инициированного лазерными импульсами наносекундной длительности. Рассчитаны зависимости энергетического порога реакции взрывного разложения от радиуса наночастиц 12 металлов в PETN при длительности импульса 14 нс. При радиусах наночастиц менее 15 нм критическая плотность энергии стремится к значению, не зависящему от конкретного металла. Получены и апробированы аналитические выражения, аппроксимирующие зависимости критической плотности энергии от радиуса и теплоемкости металлических наночастиц. Результаты работы необходимы для оптимизации состава капсюля оптического детонатора.

The influence of metal nanoparticles on pentaerythritol tetranitrate (PETN) explosive decomposition, initiated by nanosecond laser pulses, is studied. The dependencies of reaction energetic threshold on the 12 metal nanoparticles' radii at pulse duration 14 ns are calculated. For nanoparticles' radii less than 15 nm the critical energy density approaches to a value, which does not depend on the metal. The analytical expressions describing the dependence of critical energy density on radius and specific heat of metal nanoparticles are derived and tested. The results are necessary for the explosive compound for optic detonator cup optimization.

Создание новых материалов для капсюлей оптических детонаторов является важной задачей, решение которой необходимо для кардинального уменьшения опасности техногенных катастроф при использовании взрывчатых работ при выполнении вскрышных и проходческих работ. Инициирование взрывного разложения вторичных взрывчатых веществ (BB) с добавками наночастиц металлов лазерным импульсом описывается

моделью теплового взрыва в микроочаговом варианте. В работах нашей лаборатории микроочаговая модель адаптирована к лазерному инициированию вторичных взрывчатых веществ (ВВ), содержащих светопоглощающие наночастицы металлов. Для модернизации модели проведен учет ряда физических процессов, ранее считавшихся несущественными (фазовые переходы, поглощение и рассеяние света с расчетом оптических свойств наночастиц и композитов и др.) [1, 2]. В результате удалось на качественном, а иногда и на количественном уровне описать как известные экспериментальные закономерности импульсного инициирования ВВ (зависимость критической плотности энергии от длительности импульса), так и новые эффекты, предсказанные в рамках разрабатываемой концепции (зависимости критериев инициирования от длины волны лазерного импульса, радиуса и массовой концентрации сенсибилизирующих наночастиц). Актуальность дальнейшего исследования микроочаговой модели имеет как фундаментальное значение (развитие модельных представлений о механизмах лазерного инициирования BB), так и прикладное значение для оптимизации состава оптических детонаторов.

Цель настоящей работы - рассчитать в рамках модели [3, 4] зависимости критических параметров инициирования реакции взрывного разложения PETN от радиуса наночастиц 12 металлов, определить возможность описания рассчитанных зависимостей для всех радиусов включений и длительностей импульса единой характеристической кривой. В качестве модельной системы выбраны композиты на основе штатного вторичного взрывчатого вещества PETN и наночастиц 12 металлов. Для композитов PETN с наночастицами серебра, золота, меди, алюминия, кобальта, хрома, железа, никеля, свинца, палладия, олова и ванадия в диапазоне радиусов от 10 нм до 120 нм рассчитаны критические плотности энергии (*H*). Моделирование проведено для импульсов Гауссовой формы и длительностью на полувысоте 12, 14, 20 и 30 нс. Методика расчета и пакет прикладных программ представлены в работе [5].

Рассчитаны и аппроксимированы аналитическими выражениями зависимости критической плотности энергии и температуры перехода реакции во взрывное разложение от радиуса (*R*) наночастиц исследуемых металлов. Показано, что при уменьшении радиуса наночастицы от 120 нм до 10 нм температура вспышки увеличивается, при этом существенно возрастает вклад разогрева за счет химической реакции. Рассчитаны координаты минимумов зависимости *H*_c(*R*) исследуемых композитов. Абоснован инвариант взрывного разложения композитов PETN – наночастицы металлов лазерным импульсом. На примере инициирования взрывного разложения композитов PETN с наночастицами олова показано, что время появления максимального нагревания в системе связано с критической плотностью энергии. При изменении радиусов наночастиц в 12 раз входящие в инвариант множители отличаются почти в три раза, а их произведение изменяется всего на 5 %. Величины температуры вспышки очага при максимальных радиусах наночастиц для 12 металлов различаются не более чем на 19 К.

В пределе коротких длительностей импульса теплоемкость металла не влияет на критическую плотность энергии инициирования. Зависимости $H'_{c}(R)$ для различных длительностей импульса не пересекаются и имеют минимумы с координатами (H_{min} и R_{min}). Исследуемые металлы образуют ряд, в котором происходит уменьшение оптимального радиуса (R_{min}): свинец, олово, алюминий, серебро, золото, палладий, ванадий, хром, медь, железо, кобальт, никель. Показано, что данный ряд совпадает с порядком увеличения объемной теплоемкости металлов. Одновременно с уменьшением абсциссы минимума на зависимости $H'_{c}(R)$ (R_{min}) происходит увеличение значения плотности энергии в данной точке (H_{min}). Наименьшую рассчитанную плотность энергии демонстрируют составы с наночастицами свинца, наибольшую – с наночастицами никеля. Увеличение наименьшей критической плотности энергии в ряду металлов от свинца к никелю составляет 34.3%. Получены спрямляющие координаты для зависимости H_{min} и R_{min} от длительности импульса для всех металлов, определены параметры этих зависимостей, позволяющие получить значения координат минимума $H'_{c}(R)$ для произвольных длительностей импульсов и металлов с известной теплоемкостью. Использование характеристик 12 металлов в настоящей работе позволило исследовать влияние теплоемкости наночастиц в

интервале от 1.45874 (свинец) до 3.958575 Дж/(см³⁻К) (никель) на основные характеристик процесса лазерного инициирования. Полученные аналитические выражения, количественно описывающие результаты расчетов, позволяют прогнозировать влияние теплоемкости и в более широких пределах, что необходимо для расширения круга материалов, рассматриваемых как перспективные добавки, обеспечивающие селективную чувствительность взрывчатых веществ к лазерному излучению.

Поиск характеристик процесса (инвариантов), мало изменяющихся при варьировании других параметров системы является важной частью кинетического анализа механизмов физико-химических процессов. Определены аналитические зависимости критических параметров от длительности импульса и теплоемкости матрицы и включения. Показано что зависимость *H*_c(*R*), нормированная на минимальное значение критической плотность энергии от нормированного на оптимальный радиуса наночастиц не зависит от природы включения и длительности импульса и является характеристической кривой, получено ее аналитическое выражение, определены параметры для PETN. Следовательно, зависимость критической плотности энергии инициирования взрывчатого вещества от радиуса наночастиц металла в безразмерном виде описывается универсальной зависимостью. Единственный входящий в данную зависимости *H*_c(*R*) при различных длительностях импульса в широких пределах от 10 нс до 150 нс и 12 различных металлов выполняется с точностью не хуже 1.5 %, что значительно ниже точности экспериментального определения этого параметра.

Для экспериментальной проверки следствий теоретического анализа модели получены вероятностные кривые взрывного разложения прессованных таблеток PETN с наночастицами никеля различного радиуса, при их инициировании импульсом неодимового лазера длительностью 14 нм. Показано, что в соответствии с теоретическими представлениями, зависимость *H*{*R*} имеет минимум в прогнозируемой области радиусов наночастиц. В эксперименте использованы порошки никеля с радиусами в максимуме распределения по радиусам 30, 40 и 70 нм. Согласно следствиям модели, минимальное значение *H*_c должно наблюдаться для среднего радиуса и для меньшего и большего радиуса *H*_c должно уменьшаться. В эксперименте получены значения *H*_c составили 0.9, 0.7 и 1.4 Дж/см², демонстрируя экстремальную зависимость. Таким образом, зависимость критической плотности энергии инициирования от радиуса наночастиц немонотонна. Показано, что результаты моделирования в рамках концепции теплового взрыва в микроочаговом варианте согласуются с экспериментом. Полученные результаты существенно продвигают микроочаговую концепцию теплового взрыва и необходимы для создания методики оптимизации капсюльных составов оптических детонаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 3.5363.2017/8.9).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Б.П. АДУЕВ, Д.Р. НУРМУХАМЕТОВ, Р.И ФУРЕГА. И ДР. // ХИМ. ФИЗИКА, 32:8, (2013). 39 43.
- 2. Б.П. АДУЕВ, М. В. АНАНЬЕВА, А. А. ЗВЕКОВ И ДР. // ФГВ, 50:6, (2014). 92-99.
- 3. Р.С. БУРКИНА, Е.Ю. МОРОЗОВА, В.П. ЦИПИЛЕВ // ФГВ, 47:5, (2011). 95-105.
- 4. А.В. КАЛЕНСКИЙ, А.А. ЗВЕКОВ, И.Ю. ЗЫКОВ, А.П. НИКИТИН // ХИМИЯ В ИНТЕРЕСАХ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ., 24:2, (2016). 245-249.
- 5. А.В. КАЛЕНСКИЙ, А.А. ЗВЕКОВ, И.Ю. ЗЫКОВ, А.П. НИКИТИН // ХИМИЯ В ИНТЕРЕСАХ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ, 24:2, (2016). 245-249.
- 6. В.Г. КРИГЕР,А.В. КАЛЕНСКИЙ, А.А. ЗВЕКОВ И ДР. // ТЕПЛОФИЗИКА И АЭРОМЕХАНИКА, 20:3, (2013). 375-382.

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ THE ADHESION STRENGTH OF BIOACTIVE COATINGS

Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А., Михайлова А.Б., Баикин А.С., Севостьянов М.А. *Россия, ИМЕТ РАН, ivannikov-a@mail.ru*

В работе представлены данные о существующих в мировой практике подходах к формированию пористых биоактивных покрытий. Описан разработанный в ИМЕТ РАН подход к формированию таких покрытий с адгезионной прочностью на уровне 90 МПа и выше.

The paper presents data on the approaches to the formation of porous bioactive coatings in the existing world practice. The paper describes the developed in IMET RAS approach to the formation of coatings with adhesion strength of 90 MPa and above.

Проблема повышения адгезионной прочности плазменных покрытий остается актуальной и нерешенной. Трудности ее решения возрастают на порядок для пористых керамических покрытий на внутрикостных имплантатах. Стратегия формирования структуры таких покрытий до конца не разработана. Одним из вариантов такой структуры является композиционное покрытие. Существует несколько вариантов такой структуры: пористый титановый подслой из слабодеформированных частиц и керамический биоактивный слой. Сейчас исследователи склоняются к формированию плотного титанового подслоя, он прочнее. Тем более, что биоактивный керамический слой закрывает поры подслоя. Верхний керамический надо делать пористым, но в этом случае существенно снижается его прочность. Это теперешний уровень разработок покрытий для внутрикостных имплантатов. ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова разработал трехмерные капиллярно – пористые (ТКП) Ті покрытия с биоактивным покрытием гидроксиапатита (ГА) на его свободной поверхности. ТКП Ті покрытие толщиной до 1 мм имеет пористость 45-50% и сдвиговую прочность до 200 МПа. Покрытие в виде гребней и впадин оптимально как для врастания новой костной ткани, так и для передачи механической нагрузки с имплантата на костную ткань. При напылении ГА покрытия на титановую подложку при комнатной температуре сдвиговая прочность покрытия между ними равна 25 МПа. Повышение температуры титановой поверхности до 600°С увеличивает и несущую способность композиционного покрытия ТКП Ті+ГА. Сдвиговую прочность этого покрытия определяли после запрессовки образцов с покрытиями в пластмассу, которая имитировала костную ткань. Сдвиговая прочность такого образца достигла сдвиговой прочности пластмассы 96 МПа, основная поверхность разрушения прошла по пластмассе, не входя внутрь впадин. Разработана и изготовлена установка для нанесения ТКП Ті + ГА покрытий на внутрикостные имплантаты. В установке реализованы все описанные результаты исследований.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда, проект №15-19-00078.

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРИДОВ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ КАК ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ CORROSION RESISTANCE OF THE HYDRIDE OF NEODYMIUM AND DYSPROSIUM AS STARTING MATERIALS OBTAIN THE METAL-POWDER COMPOSITES TO PRODUCE ALLOYS

Каракчиева Н.И.^{1*}, Зыкова А.П.², Сачкова А.С.², Лямина Г.В.², Сачков В.И.¹, Курзина И.А.¹

Karakchieva N.I., Zykova A.P., Sachkova A.S., Lyamina G.V., Sachkov V.I., Kurzina I.A.

1 - Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет

2- Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет kosovanatalia@vandex.ru

Приведено описание исследования коррозионной устойчивости гидридов редкоземельных элементов
– диспрозия и неодима. Проведена оценка коррозионной устойчивости в растворах соляной кислоты и гидроксида натрия. Установлено, что гидриды диспрозия и неодима подвергаются гидролизу как в кислой, так и в щелочной средах. Гидрид неодима является более коррозионно стойким относительно гидрида диспрозия, что наиболее явно проявляется при длительном воздействии агрессивной среды. Существенный вклад в процесс растворения порошков вносит формирование нерастворимых/слаборастворимых продуктов коррозии.

This paper describes of the investigated corrosion resistance of hydrides of rare earth elements dysprosium and neodymium. The evaluation of corrosion resistance in solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide. It is established that the hydrides of dysprosium and neodymium are subjected to hydrolysis both in acidic and in alkaline media. The hydride of neodymium is more corrosion resistant relative to the hydride of dysprosium, which is most clearly manifested in prolonged exposure to aggressive environment. A significant contribution to the process of dissolution of powders makes the formation of insoluble/low-soluble corrosion products.

Одним из новых и весьма перспективных направлений является использование материалов на основе металлов (P3M) как прекурсоров редкоземельных потенциальных в аддитивных технологиях, что привлекает в последнее время многих исследователей [1-4]. «Additive manufacturing» или технологии послойного синтеза, основывающиеся на методах порошковой металлургии, а также на основе сплавов, [5] являются на сегодняшний день динамично развивающимся направлением машиностроительного производства. Благодаря аддитивным технологиям возможно изготовление изделий с градиентными эксплуатационными характеристиками, основанными на физических процессах гетерофазной [6,7]. сталей порошковой металлургии Получение специальных И сплавов в атомной технике, в микроэлектронике и радиотехнике является одной из перспективных областей использования РЗМ, так как добавки РЗМ даже в небольшом количестве улучшают структуру, пластичность, прочность, ударную вязкость материалов [8,9]. При создании сплавов особое внимание уделяется влиянию условий окружающей среды (в первую очередь повышенной влажности и температуры) на надежность и устойчивость исходных веществ С целью прогнозирования свойств при дальнейшей эксплуатации конечного материала.

В связи с этим прогнозирование коррозионной стойкости занимает важное место среди исследуемых свойств при создании новых материалов. Целью данной работы является получение и оценка коррозионной стойкости гидридов РЗМ - диспрозия и неодима.

Гидриды неодима и диспрозия получали лабораторным способом из соответствующего металла. Для = 5 навеску металлического или диспрозия (m г) этого неодима помещали проводили ступенчатый В кварцевый реактор (V=1L), затем отжиг токе водорода В до температуры образования гидрида.

устойчивости Оценку коррозионной порошков проводили Π0 изменению ИХ массы в кислом и щелочном растворах (0.1 М HCl, NaOH). Для снижения величины погрешности, вносимой при готовили извлечении порошков для взвешивания, отдельно 9 проб с одинаковой массой 0,2 г. Изменение массы оценивали с временным интервалом времени, около 24 ч. т.е. через 24 ч для первой пробы, через 48 ч для второй, через 72 ч - третьей и т.д.

коррозионная Была исследована устойчивость гидридов неодима И празеодима в кислом и щелочном растворах (HCl, NaOH, C=0,1 M). Коррозии в кислой среде подвергаются все порошки, теряя за заданное время от 45 до 65 % массы. В случае NdH2 потеря массы составляет ≈ 0,112 г от исходной массы (0,200 г), а для DyH2 – 0,127 г от 0,200 г (Рис.1). Таким образом, образец NdH2 проявляет большую коррозионную устойчивость на заключительной стадии измерений, образец DyH2, соответственно меньшую 55 %. коррозионную устойчивость ≈ В щелочной сохраняется, среде тенденция но становится более явной: на 9 сутки выдержки в щелочной среде гидрид неодима теряет коло 0,050 г от

577

своей первоначальной массы (0,200 г), в то время как потеря массы для гидрида диспрозия практически в два раза больше (0,095 г от 0,200 г) (Рис.2).



Рис.1 Изменение массы порошков в растворе 0,1M HCl

Рис.2 Изменение массы порошков в растворе 0,1М NaOH

Были сняты оптические изображения порошков гидридов неодима и диспрозия (рис. 3). На рисунке отчетливо видны продукты коррозии.





Как видно из рис. 3 (1В и 2В) после выдержки в кислой среде на поверхности порошков наблюдается значительное количество окисленных форм. При этом морфология порошков отличается. Частицы порошка гидрида неодима агломерированы в крупные агрегаты, порошки гидрида диспрозия более деагломерированы и покрыты толстой окисленной пленкой.

Для характеристики процессов коррозии и пассивации наблюдали за изменением размеров частиц (агрегатов) в растворе. Для этого изучали изменение размеров частиц образцов в кислой среде в течение первых 120 мин используя дифракционный анализатор размеров частиц. Применение ультразвука в процессе анализа позволяет избавиться от продуктов окисления, которые непрочно сцеплены с поверхностью частицы. Размер частиц гидрида диспрозия не стабилен в растворе. Это характерно для процессов агломерации-деагломерации, которые, в свою очередь, проявляются в условиях образования и удаления продуктов окисления с поверхности. Напротив, частицы гидрида неодима долго сохраняют постоянный размер и на 80-й минуте нахождения в агрессивной среде

под действием ультразвука уменьшаются в размерах. В щелочной среде на оптических изображениях (рис. 3, 1С и 2С) видно, что порошок гидрида неодима мало меняется, в отличие от гидрида диспрозия, который и в щелочной среде покрыт плотным слоем продуктов гидролиза.

Поскольки гидрид неодима проявляет большую устойчивость К воздействию влаги, сроки ЭТО может обеспечить более его эксплуатационной пригодности длительные для последующего использования в промышленных технологиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. P. Sun, Z.Z. Fang, Y.Xia, Y. Zhang and C. Zhou, A novel method for production of spherical Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing, Powder Technol., 301(2016), No. 1 .2016, p. 331.
- 2. S.-L. Lu, H.-P. Tang, M. Qian, Q. Hong, L.-Y. Zeng and D.H. StJohn, A yttrium-containing high-temperature titanium alloy additively manufactured by selective electron beam melting, J. Central South Univ., 22(2015), No. 8, p. 2857.
- 3. R.R. Boyer, J.C. Williams, X. Wu, L.P. Clark, Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications., Book Chapter: A realistic approach for qualification of PM applications in the aerospace industry Edited by M. Qian and F. H. Froes, Elsevier Inc., 2015, p. 497.
- 4. A.T. Sidambe, Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants, Materials, 7(2014), No. 12, p. 8168.
- 5. E.A. Shestakova, R. M. Yanbaev, F. M. Yanbaev, A. Y. Galdina, Investigation of the process of shaping parts and pieces by layering fusing alloys, [in] Proceedings of the II International Conference "Additive Technology: Present and Future", Moscow, 2016, Part.1.
- 6. TJ. Horn, O.L. Harrysson, Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications. Science Progress, 95(2012), p. 255.
- 7. V. I. Kotlyarov, V. T.Beshkarev, V. E. Kartcev, V. V.Ivanov, A. A. O.Gasanov et.al., Obtaining of titanium-based technologies for additive manufacturing, [in] Proceedings of the II International Conference "Additive Technology: Present and Future", Moscow, 2016, Part.1.
- 8. K.P. Belov, Rare earth metals, alloys and compounds new magnetic materials for technology. Soros Educationed Journal, (1996), No.1, p.94.
- 9. A. Simon, Oxidation by hydrogen in the chemistry and physics of the rare-earth metals. Angewandte Chemie International Edition. 51(2012), No. 18, p. 4280.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКОЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

FORMATION OF THE STRUCTURE OF UNBURNING HIGH-SILICA MATERIALS BASED ON THE LIQUID GLASS BINDING

Клименко Н.Н., Закалашный А.В., Чайникова А.С., Михайленко Н.Ю.

Klimenko N.N., Zakalashniy A.V., Chaynikova A.S., Mikhaylenko N.Yu.

Россия, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», klimenko.muctr@gmail.com

В работе рассмотрены условия формирования плотной структуры безобжиговых высококремнезёмистых материалов на жидкостекольном связующем. Предложен механизм твердения

жидкостекольных композиций на основе кварцевого песка и доменного шлака. Экспериментально подтверждена модифицирующая роль фторсодержащих добавок при синтезе высококремнеземистых материалов с повышенной плотностью и водостойкостью.

The conditions for the formation of a dense structure of unburning high-silica materials based on a liquidglass binder are considered in this paper. A mechanism is proposed for curing liquid-glass compositions based on quartz sand and blast-furnace slag. The modifying role of fluorine-containing additives in the synthesis of highsilica materials with increased density and water resistance has been experimentally confirmed.

При обсуждении условий формирования структуры высококремнезёмистых материалов на жидкостекольном связующем (ВКМ) следует исходить из двух подходов – физико-химического и структурного. Физико-химический подход базируется на рассмотрении физико-химических взаимодействий, имеющих место в процессе твердения композита. Основная роль при этом принадлежит химическому взаимодействию жидкого стекла с наполнителем – кварцевым песком и активным компонентом – доменным шлаком. Структурный подход учитывает, прежде всего, геометрический фактор, определяющий взаимное расположение отдельных составляющих в структуре готового материала. Ведущая роль при этом принадлежит созданию наиболее плотной упаковки материала, в которой пустоты между более крупными элементами структуры максимально полно заполняются более мелкими элементами.

Проведенные в настоящем исследовании эксперименты позволяют проанализировать процесс формирования структуры материалов на жидкостекольном связующем с точки зрения указанных подходов и оценить влияние тех или иных процессов на свойства материала.

Механизм твердения жидкого стекла и жидкостекольных композиций основывается на процессах дегидратации полимеризации кремнекислородных анионов С образованием объёмной И высокополимеризованной кремнекислородной структуры – кремнегеля, который связывает частицы наполнителя в плотный и прочный конгломерат, придавая композиции прочность. Аналогичные процессы протекают при твердении высококремнезёмистых композиционных материалов на основе кварцевого песка, доменного шлака и жидкостекольного связующего. Однако основной набор прочности в этих материалах происходит за счет взаимодействия щелочной компоненты жидкого стекла с доменным шлаком. Повышенная прочность материалов на основе доменного шлака, активированного жидким стеклом, достигается в результате образования в них гидросиликатов щелочных и щелочноземельных элементов. Активное взаимодействие шлака с жидким стеклом приводит к гидратации аморфных шлаковых частиц, замещению щелочноземельных элементов ионами водорода или гидроксония и образованию щелочноземельных гидросиликатов типа R₂O·SiO₂·nH₂O в аморфном или субмикрокристаллическом состоянии. При комнатной температуре взаимодействие жидкого стекла с наполнителями, особенно с кристаллической формой кремнезема, происходит очень медленно и образование продуктов реакций может длиться несколько месяцев. Использование тепловлажностной обработки способствует интенсификации процессов твердения и формирования структуры композитов.

Исследование структуры безобжиговых высококремнеземистых композитов на жидкостекольном связующем проводили с помощью рентгеновского томографа SkyScan 1173, позволяющего исследовать и объёмно визуализировать внутреннюю структуру материалов благодаря объединению виртуальных сечений, полученных в результате рентгеновского сканирования. Анализ изображений срезов ВКМ позволяет сделать вывод о высокой плотности и однородности материала: воздушные поры и включения размером более 100 мкм не обнаружены. Материал состоит из двух равномерно распределенных друг в друге фаз, отличающихся по плотности: кварцевый песок и доменный шлак, активированные жидкостекольным связующим (рис. 1).











Сечение в нижней части образца

Рис. 1. Изображения внутренней микроструктуры образца ВКМ, полученные методом рентгеновской томографии.

образца

Основной набор прочности трёхкомпонентных систем «кварцевый песок – доменный шлак – жидкое стекло» происходит благодаря взаимодействию жидкого стекла с кальцийсиликатной составляющей доменного шлака. Химические процессы, протекающие при твердении высококремнеземистой системы, активированной жидким стеклом, можно характеризовать как совокупность процессов полимеризации кремнегеля, образования карбонатов и низкоосновных гидросиликатов в аморфной или микрокристаллической форме.

Ускорение процессов твердения и дополнительного уплотнения системы можно достигнуть путем её модифицирования. Например, добавление кремнефтористого натрия в жидкостекольную композицию вызывает коагуляцию силиката и гелеобразование вокруг зерен наполнителя, при этом кремнекислота, дополнительно выделяющаяся при разложении фторсиликатов, уплотняет твердеющую систему, заметно снижая ее пористость. Твердение смеси происходит значительно быстрее. Результаты ртутной порометрии бездобавочного высококремнезёмистого материала (рис. 2а) и материала, модифицированного кремнийфтористым натрием (рис. 2б), свидетельствуют о более плотной структуре модифицированного материала.



Рис. 2. Распределение пор по размерам в структуре ВКМ: а) немодифицированный ВКМ; б) ВКМ, модифицированный Na₂SiF₆.

Для немодифицированных образцов характерно наличие крупных пор, возникающих за счет уменьшения объёма жидкого стекла в процессе испарения воды. После модифицирования композитов кремнефтористым натрием их пористость снижается. Поровая структура, в основном, представлена капиллярными порами, образующимися в результате удаления гидратной воды, содержащейся в твердой пленке высохшего жидкого стекла. Минимальный размер пор модифицированного композита на порядок ниже, чем у бездобавочного. Наблюдается снижение среднего радиуса пор в структуре модифицированного композита в три раза и уменьшение их общего количества (пористости) на 4%.

Прочность, водостойкость и атмосфероустойчивость затвердевших композитов зависит от полноты протекания коллоидно-химических процессов, происходящих при взаимодействии жидкого стекла с мелкодисперсным наполнителем. Скорость реакций в жидкостекольных композициях невелика и рост новообразований происходит в течение месяцев. Модифицирование высококремнезёмистых композитов кремнефтористым натрием позволяет интенсифицировать эти процессы.

На фотографиях микроструктуры (Рис. 3) представлены высококремезёмистые материалы, твердевшие в воздушно-сухих условиях при комнатной температуре в течение 28 суток. На снимке немодифицированного композита фиксируется начальная стадия образования новой кристаллической фазы. В результате взаимодействия кремнийфтористого натрия с жидким стеклом скорость твердения модифицированной смеси увеличивается, на снимке отчетливо видно появление кристаллов игольчатой формы, которые, заполняя поры, способствуют повышению плотности материала.



Немодифицированный ВКМ

ВКМ, модифицированный Na₂SiF₆

Рис. 3. Микроструктура высококремнезёмистых композитов.

Таким образом, в ходе работы исследованы и проанализированы условия формирования структуры в трехкомпонентной системе «кварцевый песок – доменный шлак – жидкое стекло» с использованием физикохимического и структурного подхода. Предложен механизм твердения смесей в присутствии аморфного компонента – доменного шлака. Экспериментально подтверждена модифицирующая роль фторсодержащих добавок при синтезе материалов с повышенной плотностью и водостойкостью.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов, Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева и Центра коллективного пользования НИУ МГСУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-01095 мол_а).

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОЛНЫ ДЕФОРМАЦИИ В МЕТАМАТЕРИАЛЕ LOCALIZED NONLINEAR DEFORMATION WAVES IN METAMATERIAL

Колесов Д.А,

Kolesov D.A.

Россия, Институт проблем машиностроения Российской академии наук alandess@ya.ru

Путем аналитических и качественных исследований, а также путем численного моделирования системы уравнений, показано, что в метаматериале, при динамическом воздействии на него, могут формироваться пространственно-локализованные нелинейные волны деформации (солитоны). Определены зависимости, связывающие параметры локализованной волны: амплитуду, скорость и ширину с инерционными и упругими характеристиками метаматериала.

By analytical and qualitative research, and by numerical modeling of the system, it is shown that in a metamaterial, with dynamic impact on it, can form a spatially localized nonlinear strain waves (solitons). The dependences connecting parameters of localized waves: amplitude, velocity and width with inertial and elastic characteristics of the metamaterial are identified.

Акустические метаматериалы, являясь, по сути дела, не материалами, а ячеистыми периодическими конструкциями, в длинноволновом диапазоне ведут себя подобно непрерывным материалам. Изучение особенностей дисперсии, диссипации и проявления нелинейности акустических волн в метаматериалах представляет интерес. Этот интерес обусловлен, как познавательной стороной вопроса, так и перспективами практических приложений метаматериалов [1, 2], среди которых все чаще называют возможность создания на их основе суперпоглотителей звука [3 – 5].

В настоящей работе рассмотрен класс метаматериалов, задаваемых как одномерная цепочка «массав-массе», показанная на рисунке 1.



Рис.1.

Здесь через m₁ обозначены внешние массы инерционных элементов ячейки, m₂ – их внутренние массы, через k₁ обозначены внешние жесткости упругих элементов ячейки, k₂ – их внутренние жесткости. Через L обозначено расстояние между центрами масс соседних ячеек в невозмущенном состоянии. Представленная система отличается от системы, рассмотренной в [6], тем, что жесткости упругих элементов ячейки могут быть не только линейными, но и нелинейными.

Для описания динамики рассматриваемого метаматериала получаем систему нелинейных дифференциально-разностных уравнений, сводящуюся в длинноволновом приближении к системе двух уравнений, одно из которых содержит частные производные по времени t и координате x, а второе остается дифференциально-разностным:

$$\begin{cases} \frac{m_1}{L}\ddot{u}_1 - k_1L\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - 3h_1L^3\frac{\partial u_1}{\partial x}\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - \frac{k_2}{L}(u_2 - u_1) - \frac{3h_2}{2L}(u_2 - u_1)^2 = 0\\ \frac{m_1}{L}\ddot{u}_2 + \frac{k_2}{L}(u_2 - u_1) + \frac{3h_2}{2L}(u_2 - u_1)^2 = 0 \end{cases}$$
(1)

Здесь u₁, u₂ – непрерывные функции, задающие перемещения всех масс m₁ и всех масс m₂, соответственно. Через h₁ обозначены коэффициенты нелинейности внешних упругих элементов ячейки, а через h₂ – коэффициенты нелинейности их внутренних упругих элементов.

Путем аналитических и качественных исследований, а также путем численного моделирования системы уравнений (1), показано, что в метаматериале, при динамическом воздействии на него, могут формироваться пространственно-локализованные нелинейные волны деформации (солитоны). Определены зависимости, связывающие параметры локализованной волны: амплитуду, скорость и ширину с инерционными и упругими характеристиками метаматериала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00387 мол_а

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Special issue on acoustic metamaterials. J. Acoust. Soc. Am. 2012. Vol. 132. No 4. Pt. 2, pp. 2783-2945.
- Acoustic metamaterials: negative refraction, imaging, lensing and cloaking / Ed. Craster R.V., Guenneau S. Dortrecht: Springer, 2013. 323 p.
- 3. Bobrovnitskii Yu. I. Effective parameters and energy of acoustic metamaterials and media. Acoustical Physics. 2014. Vol. 60. No 2, pp. 134-141.
- 4. Bobrovnitskii Yu. I. Models and general wave properties of two-dimensional acoustic metamaterials and media. Acoustical Physics. 2015. Vol. 61. No 3, pp. 255-264.
- 5. Bobrovnitskii Yu. I., Tomolina T. V., Laktionov M.M. A discrete model of damped acoustic metamaterials. Acoustical Physics. 2016. Vol. 62. No 1, pp. 1-7.
- 6. Huang H.H., Sun C.T., Huang G.L. On the negative effective mass density in acoustic metamaterials. International Journal of Engineering Science. 2009. Vol. 47, pp. 610-617.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ЦЕЗИЯ SUPERPROTONIC COMPOCITE MATERIALS BASED ON COMPLEX ACID SALTS OF CESIUM

Коморников В. А. ¹, Гречихина А. М. ², Гребенев В. В. ¹, Тимаков И. С. ¹, Зайнуллин О. Б. ¹, Зиновьев. В. Г ²

Komornikov V. A.¹, Grechihina A. M.², Grebenev V. V.¹, Timakov I. S.¹, Zajnullin O. B.¹, Zinov'ev V. G.²

1 - Россия, Москва, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, v.a.kom@mail.ru

2 - Россия, Москва, Московский технологический университет, Институт ТХТ

Отработана методика получения композиционных материалов с принципиально новым типом добавки - полиалюмофосфатом («AlPO₄»). Впервые получены протонпроводящие композиционные материалы xCsH₂PO₄-(1-x)AlPO₄; xCs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄)-(1-x)AlPO₄; xCs₆(HSO₄)₃(H₂PO₄)₄-(1-x)AlPO₄ в широком интервале составов. С применением широкого спектра инструментальных методов анализа проведено комплексное сравнительное исследование их физико-химических и транспортных свойств. The technique of obtaining composite materials with a principally new type of additive polyaluminophosphate ("AlPO₄") has been worked out. Proton-conducting composite materials $xCsH_2PO_4$ -(1 $x)AlPO_4$; $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ -(1- $x)AlPO_4$; $xCs_6(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ -(1- $x)AlPO_4$ over a wide range of compositions were obtained for the first time. Using a wide range of instrumental methods of analysis, a comprehensive comparative study of their physicochemical and transport properties was carried out.

Одним из направлений развития экологически безопасных энергетических технологий является разработка топливных элементов на водороде (водородная энергетика). Наиболее важным компонентом любого водородного топливного элемента является протонообменная мембрана, к свойствам которой предъявляются определенные технические требования: высокая ионная проводимость при температуре эксплуатации, низкая газопроницаемость, низкий коэффициент диэлектрических потерь. Необходимо отметить, что параметр проводимости для материала мембраны является ключевым и напрямую влияет на энергоэффективность топливного элемента.

Перспективными для указанных применений материалами являются соединения семейства с общей формулой M_mH_n(XO₄)_{(m+n)/2}·yH₂O (M=K, Rb, Cs, NH₄; XO₄ = SO₄, SeO₄, HPO₄). Одним из уникальных свойств кристаллов этого семейства, названного суперпротониками, является аномально высокая протонная проводимость при относительно невысокой температуре, проявляющаяся в следствие фазового перехода. Причем суперпротонная проводимость в них связана только со структурными особенностями данных соединений и не зависит от влажности, дефектов реальной структуры или влияния легирующих добавок. Впервые аномально высокая протонная проводимость кристаллов CsHSO₄ и CsHSeO4 была экспериментально обнаружена и исследована в ИК РАН [1].

О перспективности использования материалов на основе кристаллов-суперпротоников для мембран топливных элементов на водороде упоминалось в ведущих научных журналах "Nature" [2], "Physics Today" [3].

Технологически важным является вопрос о получении и исследовании новых кристаллов, структурной обусловленности их уникальных свойств, возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонной фазы. Такие исследования активно ведутся как в России [4, 5], так и в других странах [6, 7].

С применением специальной методики препаративного синтеза получены композиционные материалы xCsH₂PO₄-(1-x)AlPO₄; xCs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄)-(1-x)AlPO₄; xCs₆(HSO₄)₃(H₂PO₄)₄-(1-x)AlPO₄ в широком интервале составов. Особенностью применяемого при синтезе подхода является образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки в одном объеме. Применение данной методики на макроуровне позволяет получать упомянутые материалы в виде сравнительно тонких прозрачных пленок с заданной геометрией (Рис.1).



Рис.1. Примеры полученных в виде тонких пленок композиционных материалов.

При этом на микроуровне (Рис. 2а) применение такого подхода приводит к получению материалов с большей плотностью и большей площадью межфазной границы (в сравнении с протонпроводящими композиционными материалами на оксидных добавках типа *x*M_mH_n(XO₄)_{(m+n)/2} - *(1-x/*SiO₂/TiO₂/SnO₂, (M=K, Rb, Cs, NH₄; XO₄ = SO₄, SeO₄, HPO₄)). Эта особенность реализована за счет заполнения пространства между образующимися в первую очередь кристаллитами проводящей фазы в значительной степени аморфной фазой полиалюмофосфата (условно - AlPO₄).

Сравнительный анализ температурной зависимости проводимости для исследуемых материалов выявил повышенные в сравнении с однофазным кристаллом-суперпротоником показатели (Pиc.2b), при этом за счет собственной проводимости полиалюмофосфатной добавки происходит снижение энергии активации проводимости.



Рис.2. а) Результаты SEM поверхности образцов композиционного материала. Величина нормировочного отрезка - 5 мкм, видны кристаллиты проводящей фазы, показано отсутствие пор и пустот; b) Температурная зависимость проводимости для материалов на примере xCs4(HSO4)3(H2PO4)-(1x)AIPO4 в сравнении с монокристаллом

Выводы:

Благодаря примененному подходу образование протонпроводящей фазы и фазы AlPO₄ происходит в *одном объеме*. Вариативность параметров сушки образцов, соотношения катионов алюминия и фосфатанионов в составе алюмофосфатной добавки позволяет регулировать свойства композиционных материалов в широких пределах.

Повышенная проводимость исследованных материалов в сравнении с монокристаллами соединенийсуперпротоников указывает на дополнительный вклад в проводимость алюмофосфатной добавки наряду с проводимостью по межфазной границе. Это позволяет предполагать способность алюмофосфатной добавки участвовать в процессе протонного транспорта наряду с используемой протонпроводящей фазой.

В значительной степени аморфное состояние фазы AlPO₄ в составе композиционного материала положительно сказывается на его механических (высокая однородность, прозрачность материала) и проводящих (за счет большей площади межфазной границы, более сильного поверхностного взаимодействия между частицами разных фаз) свойствах.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента МК-3403.2017.3 «Протонпроводящие материалы на основе кислых солей однозарядных катионов». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. *А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина* // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т.36. № 11. С. 381.
- 2. Norby T., Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.V. // Nature. 2001.V.410.P.877
- 3. Fitzergerald R. // Physics Today. 2001. V.54.P.21

- 4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2.
- 5. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48.№6. С. 1081
- 6. Haile S.M., Chisholm C.R.I., Sasaki K., Boysen D.A., Uda T. // Faraday Discussions. 2007. V.134. P.17.
- 7. Varga A., Brunelli N.A., Louie M.W., Giapis K.P., Haile S.M. // J. Materials Chem. 2010. V.20.P.2190

ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ EFFECT OF READILY HYDROLYZED WOOD SUBSTANCES ON THE PROPERTIES OF CEMENT STONE

Кондращенко В.И.*, Кривобородов Ю.Р.**, Кендюк А.В.*

Kondrashchenko V.I.*, Krivoborodov Y.R.**, Kendyuk A.V.*

*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет транспорта (МИИТ)", **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

kondrashchenko@mail.ru, ykriv@rambler.ru, patriot1812@yandex.ru

Древесный заполнитель наряду с присущими им ценными свойствами имеет и отрицательные качества, которые затрудняют получение материала высокой прочности. Одним из основных отрицательных качеств является выделение легкогидролизуемых веществ, которые отрицательно влияют на прочность цементного камня.

Wood aggregate along with their valuable properties has negative qualities that make it difficult to obtain a material of high durability. One of the main negative qualities is the release of readily hydrolyzable substances, which adversely affect the strength of the cement stone.

Арболит – разновидность легкого бетона, изготавливают его из смеси заполнителей растительного происхождения (дробленых отходов деревообработки, костры конопли, льна и др.), минерального вяжущего (портландцемента, магнезиального вяжущего и др.), химических добавок и воды. Он предназначен для строительства малоэтажных сельскохозяйственных, промышленных, жилых и культурно-бытовых зданий.

Исследования свойств композиции «древесина – цементный камень» показали, что ее низкая прочность связана с химической агрессивностью целлюлозосодержащих заполнителей по отношению к цементу. Древесина состоит из целлюлозы (примерно 50 % всей массы древесины), лигнина, гемицеллюлозы и экстрактивных веществ – дубильных и красящих веществ, жиров, эфирных масел, органических кислот, минеральных солей. Целлюлоза и гемицеллюлоза представляют собой полисахариды, экстрагируемые формы которых являются сильнейшими «цементными ядами». Осаждаясь на поверхности частичек минералов цемента, они блокируют их от воды, замедляя тем самым процессы гидратации цемента.

Одним из способов уменьшения влияния «цементных ядов» на цемент является ускорение твердения цемента. Благодаря более высокой скорости схватывания и твердения «цементные яды» не успевают выделиться из древесины в большом количестве и оказать влияния на процесс твердения. С этой целью был разработан сульфоалюминатный быстротвердеющий цемент (САЦ) с короткими сроками схватывания (начало – 15 мин., конец – 45 мин).

Влияние концентрации легкогидролизуемых веществ древесины на динамику твердения цементного камня изучали на двух видах вяжущих – САЦ и, для сравнения, портландцементе марки ПЦ-500-ДО, а также на вытяжках из древесных опилок с различной концентрацией (сухой остаток 0,0070 %, 0,0175 % и 0,0350 % по массе) легкогидролизуемых веществ древесины (ЛГВ). Результаты испытаний приведены на рисунках 1 и



2.

Рис. 1. Динамика изменения твердости цементного камня на САЦ. 1-4 – концентрация ЛГВ соответственно 0; 0,0070;0,0175 и 0,0350 %



Рис. 2. Динамика изменения твердости цементного камня на ПЦ-500-ДО. 1-4 – концентрация ЛГВ соответственно 0; 0,0070;0,0175 и 0,0350 %

При анализе приведенных на данных можно отметить следующие особенности: а) динамика набора твердости, а, следовательно, и прочности, при применении САЦ намного выше, чем у ПЦ-500-ДО; б) конечная величина твердости цементного камня с САЦ существенно зависит от концентрации легкогидролизуемых веществ; в) к концу наблюдаемого периода твердость цементного камня с САЦ и ПЦ-500-ДО выравниваются и примерно равны.

Таким образом, применение САЦ позволяет блокировать древесные частицы, замедляя выделение ЛГВ древесины, и, тем самым, предотвращая замедление процессов твердения и снижение прочности цементного камня, а в конечном итоге и прочности арболита. Применение САЦ позволяет также снизить количество технологических операций при производстве арболита (предварительная подготовка древесины, ее обработка, использование различных добавок, сократит время выдержки и т.д.)

Выражаем благодарность к.т.н. Николаеву А.П. за участие в проведении исследований.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ШЕРОХОВАТОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ASSESSMENT OF THE DEGREE OF ROUGHNESS OF DISPERSED PARTICLES

Кондращенко В.И., ВАН Чжуан

Kondrashchenko V.I., WANG Chuang

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский Университет Транспорта (МИИТ)», kondrashchenko@mail.ru

Предложен критерий для оценки степени шероховатости дисперсных частиц. Проведением численных экспериментов устанавлены рациональные значения порядка предложенного критерия.

The proposed criterion for evaluating the degree of roughness of dispersed particles. Conducting numerical experiments are rational values of the order of the proposed criterion.

В качестве критерия, характеризующего шероховатость частиц, предложен критерий шероховатости частицы, представляющий собой безразмерное выражение вида:

$$K_n^V = \left(\frac{V^2}{S^3}\right)^n,\tag{1}$$

где V – объем частицы; S – площадь ее поверхности; n – порядок критерия, который принимает значения из ряда чисел...1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4...

Ставится задача проведением численных экспериментов на модельных трехмерных частицах установить чувствительность критерия (1) к изменению рельефа их поверхности.

Решение задачи получено на модельных геометрических фигурах, в качестве которых принят параллелепипед шириной (в условных единицах длины) а_n = 7, высотой в_n = 7, длиной с_n = 11. Изменения шероховатости модельной частицы выполняли последовательным удалением окаймляющих поясов вокруг частицы, состоящих из элементарных кубиков размерами 1×1×1, как это показано на рис. 1.



Рис. 1. Частицы различной шероховатости в форме параллелепипеда (а-к)

Как следует из рис. 1, всего было рассмотрено десять (m = 1,...,10) модельных фигур-параллелепипедов, отличающихся шероховатостью.

Результаты расчетов по влиянию шероховатости частицы на величину критерия ее шероховатости K_n^V приведены в табл. 1 и обобщены в табл. 2.

$\mathbf{K}_{n}^{V_{m}}$		Порядок критерия п							
		1/4	1/3	1/2	1	2	3	4	
	1	$2,567 \times 10^{-1}$	1,631 × 10 ⁻¹	6,589 × 10 ⁻²	4,341 × 10 ⁻³	1,884 × 10 ⁻⁵	8,180 × 10 ⁻⁸	$3,551 \times 10^{-10}$	
	2	2,483 × 10 ⁻¹	1,561 × 10 ⁻¹	6,168 × 10 ⁻²	3,804 × 10 ⁻³	1,447 × 10 ⁻⁵	$5,505 \times 10^{-8}$	$2,094 \times 10^{-10}$	
	3	2,169 × 10 ⁻¹	$1,303 \times 10^{-1}$	$4,703 \times 10^{-2}$	2,212 × 10 ⁻³	0,489 × 10 ⁻⁵	$1,082 \times 10^{-8}$	$0,239 \times 10^{-10}$	
	4	1,911 × 10 ⁻¹	1,101 × 10 ⁻¹	3,654 × 10 ⁻²	1,335 × 10 ⁻³	0,178 × 10 ⁻⁵	0,238 × 10 ⁻⁸	$0,032 \times 10^{-10}$	
	5	$1,830 \times 10^{-1}$	$1,039 \times 10^{-1}$	$3,350 \times 10^{-2}$	1,122 × 10 ⁻³	$0,126 \times 10^{-5}$	$0,141 \times 10^{-8}$	$0,016 \times 10^{-10}$	
m	6	1,752 × 10 ⁻¹	0,981 × 10 ⁻¹	$3,071 \times 10^{-2}$	0,943 × 10 ⁻³	$0,089 \times 10^{-5}$	$0,084 \times 10^{-8}$	$0,008 \times 10^{-10}$	
	7	$1,678 \times 10^{-1}$	$0,925 \times 10^{-1}$	2,814 × 10 ⁻²	$0,792 \times 10^{-3}$	$0,063 \times 10^{-5}$	0,050 × 10 ⁻⁸	$0,004 \times 10^{-10}$	
	8	$1,605 \times 10^{-1}$	$0,872 \times 10^{-1}$	$2,577 \times 10^{-2}$	$0,664 \times 10^{-3}$	$0,044 \times 10^{-5}$	$0,029 \times 10^{-8}$	$0,002 \times 10^{-10}$	
	9	$1,568 \times 10^{-1}$	$0,845 \times 10^{-1}$	2,458 × 10 ⁻²	$0,604 \times 10^{-3}$	$0,036 \times 10^{-5}$	$0,022 \times 10^{-8}$	$0,001 \times 10^{-10}$	
	10	1,529 × 10 ⁻¹	0,818 × 10 ⁻¹	2,339 × 10 ⁻²	$0,547 \times 10^{-3}$	$0,030 \times 10^{-5}$	$0,016 \times 10^{-8}$	$0,001 \times 10^{-10}$	

Таблица 3.1 – Влияние порядка критерия п и шероховатости частицы т на величину К

Таблица 3.2 – Влияние порядка критерия формы п на величину отношения критерия формы для частиц разной шероховатости

Отношение			Пор	ядок крите	рия n		
критериев	1/4	1/3	1/2	1	2	3	4
$\frac{K_{n}^{V_{1}}}{K_{n}^{V_{10}}}$	1,7	2,0	2,8	8,0	62,8	511,3	3551,0

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что в не зависимости от степени шероховатости частиц, характеризуемой в данном случае параметром m (шероховатость растет с изменением от m = 1 до m = 10), с повышением порядка критерия формы частиц с n = 1/4 до n = 4, т.е. в 16 раз, величина критерия формы изменяется с девяти (0,7·10⁹ при m = 1) до шести (1,5·10⁶ при m = 10) порядков, снижаясь с увеличением шероховатости частиц. Причем наибольшее снижение величины критерия формы наблюдается, как это следует из табл. 2, при высоком значении порядка критерия формы n: при изменении n в 16 раз отношение K^{v1}_{n}/K^{v10}_{n} изменяется в 2089 раз. Из приведенных данных следует важный вывод о том, что а) предложенный критерий (1) может эффективвен для оценки степени шероховатости частиц и б) для оценки шероховатости частиц целесообразно принимать порядок критерия не ниже n = 3.

ОЦЕНКА ФОРМЫ ЧАСТИЦ ЦЕМЕНТА, АКТИВИРОВАННОГО В ВИХРЕВОЙ МЕЛЬНИЦЕ EVALUATION OF THE FORM OF PARTICLES OF CEMENT ACTIVATED IN A VORTEX MILL

Кондращенко В.И., Титов С.П., Тарарушкин Е.В.

Kondrashchenko V.I., Titov S.P., Tararushkin E.V.

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет транспорта (МИИТ)», kondrashchenko@mail.ru, titovs3094@yandex.ru, tarmstu@yandex.ru

В статье приводится исследование влияния обработки портландцемента в мельнице вихревого типа на форму его частиц. Показано, что обработка подобного рода приводит не только к измельчению цемента, но и к получению зерен более окатанной (округлой) формы, что, в свою очередь, как показали испытания, приводит к повышению прочности цементно-песчаного камня, приготовленного на активированном в вихревой мельнице цементе.

The article studies the influence of Portland cement treatment in a vortex-type mill on the shape of its particles. It is shown that processing of this kind leads not only to the grinding of cement, but also to the production of grains of more rounded (round) shape, which, in turn, as tests have shown, leads to an increase in the strength of cement-sand stone prepared on the activated in a vortex mill Cement.

Активация цемента – комплекс мер, направленных на повышение физико-механических свойств цемента путем воздействия на него различными (физическими, механическими или химическими) способами. В результате такого воздействия в исходном сырье происходят разного рода преобразования, которые приводят к изменению характеристик конечного продукта. Как правило, активация минеральных частиц сопровождается уменьшением их размеров – измельчением.

Активирование цемента в мельнице вихревого типа относится к механическим методам активации. Активация происходит за счет обработки исходного сырья в турбулентных закрученных потоках в помольной камере вихревой мельницы. Кроме очевидного факта увеличения при активации дисперсности цемента, можно предположить, что в процессе вихревой обработки, по аналогии с барханными песками, происходит изменение формы частиц цемента от угловатой к более окатанной. Такое изменение формы частиц может приводить к существенным изменениям в свойствах растворных смесей и бетона, полученных на модифицированном в вихревой мельнице портландцементе.

Для анализа были отобраны три пробы цемента: проба №1 – исходный цемент марки 400 (контрольный); проба №2 – тот же цемент, активированный в вихревой мельнице с классификационной диафрагмой d90мм; проба №3 – то же, с диафрагмой d102мм.

Анализ модификации формы цементных частиц выполняли с использованием предложенного нами ранее критерия формы $k_i = (S/P^2)^i$ различного порядка i(S - площадь частицы в плоскости ее сечения, <math>P - длина периметра в сечении частицы; i = 1/n,...,n, где n - числа натурального ряда).

Было установлено, что наибольшее значение критерий формы принимает для шарообразной частицы, имеющей сечения в виде круга. При этом значение критерия формы зависит от его порядка *і*, уменьшаясь по величине с его ростом (табл. 1), но не зависит от размера шарообразной частицы. Поэтому в качестве эталона

сравнения для активированных в вихревой мельнице частиц цемента величина критерия формы для круга как идеальной по степени окатанности фигуры была принята в качестве эталона. Таким образом, чем ближе величина расчетного значения коэффициента частицы к ее эталонному значению, тем более окатанную форму имеет анализируемая частица, а применение статистической обработки позволяет установить статистическую значимость такого различия.

Форма частицы	$k_{1/8} = S^{1/8}/P^{1/4}$	$k_{1/4} = S^{1/4} / P^{1/2}$	$k_{1/2} = S^{1/2}/P$	$k_1=S/P^2$	$k_2 = S^2/I\!\!P^4$	$k_4 = S^4/P^8$
Круг	0,72880	0,53110	0,28210	0,07958	0,00633	0,0000401

Таблица 1 – Значение критерия формы k_i для круга в зависимости от порядка i

Для проведения сравнительного анализа случайным образом выбиралось по пятьдесят частиц из каждой пробы цемента, для которых были вычислены необходимые геометрические параметры и рассчитаны критерии формы различного порядка, приведенные в табл. 2.

Номер пробы	$k_{1/8} = S^{1/8} / P^{1/4}$	$k_{1/4} = S^{1/4} / P^{1/2}$	$k_{1/2} = S^{1/2}/P$	$k_1 = S/P^2$	$k_2 = S^2/P^4$	$k_4=S^4/P^8$
1	0,70569	0,49808	0,24825	0,06179	0,00386	0,0000155
2	0,71289	0,50823	0,25835	0,06680	0,00448	0,0000203
3	0,71211	0,50712	0,25722	0,06620	0,00439	0,0000195

Таблица 2 – Значение критерия формы для проб цемента

Как видно из таблиц 1 и 2, значения критерия формы частиц активированного цемента (пробы №2 и №3), не зависимо от порядка *i*, имеют бо́льшие значения, чем не активированного (проба №1), что подтверждает предположение об их более окатанной форме. Причем, если с уменьшением порядка *i* различие значений коэффициента формы частиц для эталона (круга) и цементных частиц может составлять всего (2-3) % (при *i* = 1/8), то при его значении *i* = 4 такое различие достигает уже (50-60) %, т.е. с ростом порядка предложенный критерий становится более чувствительным к изменению формы частиц.

Таким образом, использование разработанного критерия формы частиц позволяет сделать вывод о том, что в процессе активации в вихревой мельнице происходит модификация цементных частиц, состоящая в получении частиц более округлой формы после их вихревой обработки.

Для определения степени влияния формы частиц на свойства цементных систем были проведены испытания стандартных образцов.

Испытанию подверглись образцы 3-х видов:

- на исходном портландцементе марки 400 (контрольный образец);

- на том же цементе, активированном в вихревой мельнице с классификационной диафрагмой d90 мм;

- то же, с диафрагмой d102 мм.

Результаты испытаний приведены в таблицах 3-6.

Наименование образца	Контрольный, №1	d90, №2	d102, №3
Остаток на сите №008 образцов цемента, %	5,0	0,9	1,2

Таблица 3 – Тонкость помола проб цемента

Из табл. 3 следует, что обработка в мельнице вихревого типа приводит к увеличению дисперсности цемента (измельчению), причем наиболее тонкий помол получается в результате использования вихревой установки с классификационной диафрагмой меньшего диаметра – при d90 мм.

Таблица 4 – Нормальная густота ц	цементного теста
----------------------------------	------------------

Наименование образца	Контрольный, №1	d90, №2	d102, №3
Нормальная густота, %	25,50	27,00	25,75

Таблица 5 – Водоцементное отношение цементных растворов

Наименование образца	Контрольный, №1	d90, №2	d102, №3
Водоцементное отношение полученного раствора нормальной густоты, %	0,39	0,38	0,38

Повышение тонины цемента привело к соответствующему росту нормальной густоты цементного теста (табл. 4), что согласуется с общепринятыми представлениями о влиянии степени измельчения на этот показатель. Повышение тонкости измельчения цемента приводит, как правило, к увеличению расхода воды затворения для получения равноподвижных смесей и снижению прочности цементного камня. Но эксперимент показывает обратное – водоцементное отношение раствора, приготовленного на цементе, обработанном в вихревой мельнице, не только не возросло, но и, пусть и незначительно, снизилось (табл. 5). Это объясняется изменением формы частиц цемента от угловатой к более окатанной, что и было нами статистически обосновано с использованием критерия формы *k*. Так, для достижения равноподвижных растворов на исходном и обработанном цементах, для второго потребуется меньшее количество воды, т.к. округлая форма частиц будет способствовать более свободному их перемещению друг относительно друга.

Наименование образца	Контрольный, №1		Наименование образца	Контрольный, №1	
Значение прочности при сжатии на 28 сутки	35,6 MIIa		Значение прочности при изгибе на 28 сутки	6,5 MIIa	
Наименование образца	d90, №2	d102, №3	Наименование образца	d90, №2	d102, №3
Значение прочности при сжатии на 28 сутки	52,9 МПа	49,3 МПа	Значение прочности при сжатии на 28 сутки	8,2 МПа	7,3 M∏a
Прирост прочности	49%	39%	Прирост прочности	26%	12%

Таблица 6 – Прочностные характеристики испытываемых образцов

Результаты проведенных испытаний показали значительный прирост прочности при сжатии образцов на основе обработанного в вихревой мельнице портландцемента. Так, для контрольного образца №1 средняя прочность составляет 35,6 МПа, что практически в 1,5 раза меньше, чем для образца №2 и в 1,4 раза меньше, чем для №3. Прочность при изгибе также возросла, но не столь существенно (табл. 6).

Таким образом, проанализировав полученные данные можно сделать следующие выводы: а) обработка в мельнице вихревого типа приводит к увеличению тонкости помола цемента; б) увеличение дисперсности цемента, путем его обработки в вихревой мельнице, не приводит к увеличению водоцементного отношения раствора, благодаря чему не происходит потери прочности; в) активация портландцемента в мельнице вихревого типа дает значительный прирост прочности цементно-песчаного камня.

ПОЛУЧЕНИЕ ТІВ-ТІ КОМПОЗИТНЫХ СТЕРЖНЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

PRODUCTION OF TIB-TI COMPOSITE RODS BY SHS-EXTRUSION AND INVESTIGATION OF THEIR PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

Константинов А. С., Бажин П. М., Столин А. М.

Konstantinov A. S., Bazhin P. M., Stolin A. M.

Россия, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, konstanta@ism.ac.ru.

Аннотация: в представленной работе получены керамические композиционные материалы на основе моноборида титана TiB-(30масс.%) Ti в условиях горения исходных компонент титана и бора и высокотемпературного деформирования. Оптимизированы технологические и конструкционные параметры CBC-экструзии для получения бездефектных стержней диаметром 3-5 мм и длиной до 360 мм. Исследованы особенности микроструктуры стержней вдоль и перпендикулярно направлению деформации. Проведены материаловедческие исследования и изучены физико-механические свойства полученных стержней.

Abstract: Long compact cylindrical rods, which consist of titanium monoboride-based TiB-30 wt % Ti ceramic composite material, are synthesized during combustion of the initial components (titanium, boron) followed by high-temperature deformation. Technological and structural parameters of the SHS-extrusion have been optimized to obtained defect-free rods with a diameter of 3-5 mm and a length of 360 mm. Features of the microstructure of the rods have been investigated along and perpendicular to the direction of deformation.

Conducted material science and physico-mechanical test of the rods.

Композиты на основе титана широко применяются в качестве конструкционных материалов для аэрокосмической, военной и автомобильной промышленности, вследствие своих превосходных физических и химических свойств, таких как низкая плотность, высокая удельная прочность, стойкость к окислению, и коррозионная стойкость. Тем не менее, обычные титановые сплавы при высоких температурах характеризуются низкой износостойкостью и механической прочностью.

Среди огромного множества методов создания новых инструментальных и конструкционных материалов в современной промышленности широкое распространение получили методы порошковой металлургии. Такие методы имеют свои плюсы и минусы. К их недостаткам стоит отнести дороговизну оборудования, длительность технологических циклов и высокие энергозатраты. Избежать этого позволяет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), и разработанная на его базе технология CBC-экструзии. Она сочетает в себе горение с процессом высокотемпературного деформирования, и обеспечивает возможность получения длинномерных изделий с остаточной пористостью не более 5 %. Воздействие осевых и радиальных напряжений, в ходе экструзии, приводит к объемному деформированию синтезируемого материала. Что в свою очередь обеспечивает высокую степень деформации, а, следовательно, и образование более плотного металлокерамического композита с равномерным распределением фаз по всему объему изделия. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера зерен и частиц. Все эти факторы являются благоприятными при получении титановых композитов, упрочненных керамическими частицами.

В настоящей работе использовался метод CBC-экструзии для получения длинномерных стержней из материалов на основе TiB-30%Ti. В качестве исходного материала применялся аморфный черный бор Б-99А и титан марки ПТМ-2. В результате проведенных экспериментов были найдены оптимальные значения режимных параметров CBC-экструзии (скорость плунжера пресса, давление и время задержки от инициации реакции до момента приложения давления), обеспечивающих получение бездефектного изделия. Использование формующей матрицы диаметром 3 мм позволило получить стержни длиной до 360 мм, а при увеличении диаметра до 5 мм максимальная длина стержней составила 270 мм. Снижение теплопотерь повысило уровень объема выдавленного материала, о чем свидетельствуют массы пресс-остатков.

Полученные в ходе CBC-экструзии стержни разрезались вдоль и перпендикулярно направлению деформации. Исследования показали, что условия высокотемпературного деформирования влияют на ориентацию упрочняющей фазы моноборида титана в объеме образца. Далее проводились физикомеханические испытания. К примеру, микротвердость составила 1100-1250 кг/мм², а небольшой разброс значений (<10%) подтвердил равномерность распределения фаз в материале.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITES, REINFORCED BY PARTICLES OF MINERAL FILLERS OF NATURAL ORIGIN

Корнев Ю. В., Семенов Н. А, Соляев Ю. О., Гуськов Д. В. Kornev Yu. V., Semenov N. A., Solvaev Yu. O., Guskov D. V.

Россия, ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук (ИПРИМ РАН), yurikornev@mail.ru

В настоящее время, основными упрочняющими компонентами эластомерных композитов являются наполнители – как правило, наночастицы технического углерода и коллоидной кремнекислоты. Отмечается

рост стоимости данных упрочняющих наполнителей, при этом, они не обеспечивают оптимальный баланс механических свойств эластомерных композитов. В данной работе описана технология получения нанодисперсных минеральных наполнителей и созданы новые наноструктурированные эластомерные композиты, упрочнённые частицами минеральных наполнителей. Данные технологии являются более экологичными и энергоэффективными, чем существующие, и позволяют обеспечить полимерным композиционным материалам оптимальный баланс механических свойств.

In the present time, nanoparticles of carbon black and silica are the main reinforcing components of elastomer composites. The increase in prices of these fillers is noted and also, each of it doesn't provides the optimum balance of mechanical properties of elastomer composites. In the given work, the technology of obtaining of nanodispersed mineral fillers is described and a new nanostructured elastomer composites, reinforced by particles of mineral fillers are created. These technologies are more ecological friendly and energy efficient, than conventional technologies, and provides the optimum balance of mechanical properties of elastomer composites.

Сегодня эластомерные композиты – одни из наиболее перспективных конструкционных материалов; изделия из них широко востребованы и применяются в автомобильной, авиационной, космической, нефтеперерабатывающей и др. промышленности. При создании эластомерных композитов, конструкций и изделий из них в последнее время существенное внимание уделяется вопросам экологии, а также повышению экономической эффективности и энергоэффективности при их производстве. В связи с этим, разработка новых типов упрочняющих дисперсных наполнителей для композиционных материалов, в том числе и природного происхождения, обеспечивающих оптимальный баланс механических свойств композитам и имеющих преимущества по стоимости перед существующими, является актуальной задачей. Дальнейшее развитие представленного направления исследований включает разработку принципов создания композитных материалов на основе полимерных и эластомерных матриц и нового класса наноструктурированных минеральных наполнителей природного происхождения различного строения (например, шунгит, диатомит, галлуазит, продукты переработки рисовой шелухи и др.), а также исследование особенностей механического поведения и эффектов упрочнения в таких композитах. Предложенные исходные материалы являются перспективными для получения новых упрочняющих наполнителей для полимерных композитов. Они отличаются от существующих упрочняющих наполнителей (например, техуглерода и коллоидной кремнекислоты [1, 2]), получаемых химическим синтезом, экологичностью, меньшими затратами при получении и, теоретически, в зависимости от параметров их структуры, позволяют обеспечить полимерным композитам ряд уникальных свойств.

В рамках работы по данному направлению в ИПРИМ РАН разработана технология получения нанодисперсных минералов монтмориллонит и шунгит [3], а так же, продуктов переработки рисовой шелухи для применения их в качестве упрочняющих наполнителей в составе эластомерных композитов. Полученный нанодисперсные наполнители вводились в эластомерные композиты на основе сополимера бутадиена и стирола в сравнении с исходной микродисперсной фракцией данных частиц со средним размером частиц 5 мкм и стандартным наполнителями – техническим углеродом и коллоидной кремнекислотой в равных массовых соотношениях (65 м.ч). Контроль эффективности диспергирования частиц исследуемых наполнителей в объеме эластомерной матрицы проводили с применением модификаторов поверхности наполнителя.

Механические характеристики эластомерных композитов определялись на разрывной машине UTS-10. Для образцов, наполненных нанодисперсным минералом шунгит в сочетании с органосиланами, отмечается существенное увеличение напряжений при относительном удлинении (до разрушения материала) а также существенное (до пяти раз) увеличение прочности эластомерного композита в сравнении с образцом, наполненным исходным микродисперсным минералом шунгит. Абсолютное значение прочности эластомерных композитов, наполненных нанодиперсным минералом шунгит составляет 25 МПа, что ранее являлось не достижимым для эластомерных композитов с данным классом наполнителей. Удельная работа деформации на разрушение, которая характеризует сопротивление материала к действию ударных нагрузок для образца с нанодисперсным шунгитом существенно (почти в 3 раза) выше, чем для исходного микродисперсного шунгита и близка к значению, полученному для образцов с техническим углеродом и коллоидной кремнекислотой. При этом, отмечается высокое сопротивление износу для образцов, наполненных нанодисперсным минералом шунгит.

Также были проведены испытания с применением измерительного комплекса NanoTest 600, который позволяет оценить упруго-гистерезисные свойства эластомерных композитов. Существенно меньший разброс практически всех полученных показателей для образца, наполненного нанодисперсным минералом шунгит говорит о большей его однородности, а, следовательно, и о более равномерном диспергировании нанодисперсного наполнителя в объеме эластомерной матрицы в сравнении с исходным микродисперсным. Для образца с измельчённым шунгитом были также получены бо́льшие значения приведённого модуля упругости, твёрдости, относительного гистерезиса на первом и 20-м циклах, меньшие значения максимальной глубины индентирования, адгезии к зонду и др., чем для образца, наполненного исходным микрошунгитом. Это подтверждает заметное упрочняющее действие нанодисперсного шунгита по отношению к эластомерной матрице.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол_а_мос № 15-38-70040

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Matthews F. L., Rawlings R. D. Composite Materials: Engineering and Science // Woodhead Publishing, 1999, 470p.
- 2. Vilmin F., Bottero I., Travert A., Malicki N., Gaboriaud F., Trivella A. and Thibault-Starzyk F. Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study// The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118 (8), pp. 4056–4071.
- Yu. V. Kornev, O.V. Boiko, D.V. Guskov, N.A Semenov. Experimental investigation of the reinforcing effect of organosilane-modified nanodispersed mineral shungite in elastomeric composites// Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal, 2016. -3 (7): - p. 189-200

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ПЕРЕХОДОМ ДИЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

PREPARATION OF METAMATERIALS BASED ON THE TEXTURED VANADIUM DIOXIDE FILMS WITH METAL-INSULATOR TRANSITION

Лелюк Д.П.*, Маклаков С.С., Мишин А.Д.

Lelyuk D.P., Maklakov S.S., Mishin A.D.

РОССИЯ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук

*LELYUK.DARYA@GMAIL.COM

Целью данной работы является получение длинномерных биаксиально текстурированных пленок диоксида ванадия с заданной топографией поверхности. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи: синтез прекурсоров оксидных пленок на основе β -дикетонатов металлов, оптимизация процесса химического осаждения тонкопленочных оксидных гетероструктур (YSZ, Y₂O₃) на подложках Hastelloy с подслоями MgO и CeO₂, получение эпитаксиальных пленок VO₂ на них, формирование изображений методом фотолитографии и изучение свойств полученных материалов.

The goal of this work is obtaining of long biaxially-textured films of vanadium dioxide with certain surface topography. According to it the following tasks were set: synthesis of precursors based on the metal β -diketonates, optimization of chemical vapor deposition of epitaxial oxide film heterostructures (YSZ, Y₂O₃) on Hastelloy substrates with buffer layers (MgO, CeO₂), obtaining VO₂ epitaxial films on them, formation of images by photolithography and studying of the obtained materials properties.

Диоксид ванадия при температуре 68°С проявляет резкий переход металл-полупроводник, сопровождающийся значительным изменением проводимости (до 10⁵ раз) и оптической прозрачности в ИКи ТГц-диапазонах, что открывает перспективы его использования в микроэлектронике и оптике. Однако для практического применения необходимо синтезировать пленки VO₂ высокого качества, например, в виде эпитаксиальных покрытий на различных подложках. Металлические ленты с буферными слоями могут заменить монокристаллические подложки, так как они позволяют получать высококачественные эпитаксиальные пленки функциональных оксидов в текстурированном виде, обладают высокой гибкостью и низкой стоимостью. В качестве металлических лент с буферными слоями могут быть использованы архитектуры, широко известные в технологии получения ВТСП-проводов второго поколения и содержащие оксидные слои, близкие по кристаллографическим параметрам к VO₂ (MgO, YSZ, Y₂O₃, CeO₂).

В ходе работы синтезированы и идентифицированы прекурсоры на основе b-дикетонатов металлов. Химическое газофазное осаждение проводили на металлические ленты MgO/Hastelloy, CeO₂/LaMnO₃/MgO/Hastelloy и монокристаллические подложки (001)YSZ, r-Al₂O₃. Получение буферных слоев ZrO₂(Y₂O₃) (YSZ) и Y₂O₃ проводилось по реакциям окислительного разложения дипивалоилметанатов металлов. Нанесение пленок VO₂ проводили по реакции пирогидролитического разложения гексафторацетилацетоната ванадила в инертной атмосфере. Изображения на поверхности пленок формировали методом фотолитографии.

Полученные пленочные материалы характеризовали совокупностью физико-химических методов анализа с целью определения их фазового состава (РФА, КР-спектроскопия), ориентации кристаллических зерен (2θ/ω-, ф-сканирование), морфологии (СЭМ, АСМ). Проводящие свойства полученных пленочных материалов на основе VO₂ изучены четырехконтактным методом. Выявлен яркий гистерезис проводимости исследуемых образцов от температуры в окрестностях точки перехода. Результаты измерений радиофизических свойств пленок VO₂ на температурном квазиоптическом стенде также выявили наличие гистерезиса проводимости образцов в СВЧ-диапазоне от температуры в области точки фазового перехода.

В ходе работы впервые в мировой практике получены пленки диоксида ванадия на металлических подложках с системой буферных слоев. По результатам исследований свойств пленочных материалов сделан вывод, что нанесение на систему буферных слоев Y₂O₃/YSZ/MgO/Hastelloy приводит к лучшему порядку изменения проводимости диоксида ванадия, чем в случае системы YSZ/MgO/Hastelloy, что связано с особенностями эпитаксиального роста пленок VO₂. Полученные пленочные материалы демонстрируют высокие характеристики перехода металл-полупроводник (изменение сопротивления составляет 10⁴ Oм). Изучена принципиальная возможность проведения фотолитографии на поверхности эпитаксиальных пленок VO₂, исследован оптимальный травитель диоксида ванадия - H₃PO₄:HNO₃:CH₃COOH:H₂O=16:1:1:2. Полученные пленки VO₂ могут быть рассмотрены в качестве ключевых компонентов волноводов-модуляторов TГц- и CB4-излучения.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА SIC-TIN С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

INVESTIGATION OF SIC-TIN COMPOSITE CERAMIC MATERIAL WITH HIGH MECHANICAL CHARACTERISTICS

Леонов А.В.¹, Царева А.М.¹, Афонин А.Ю.¹, Лысенков А.С.¹, Севостьянов М.А.¹, Иванников А.Ю.¹, Перевислов С.Н.²

Leonov A.V.¹, Tsareva A.M.¹, Afonin A.Y.¹, Lysenkov A.S.¹, Sevostyanov M.A.¹, Ivannikov A.Y.¹, Perevislov S.N.² *1Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, 2 Россия, Санкт-Петербург, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))*

madflame@list.ru

В данной работе был получен композиционный материал SiC-TiN новым методом, совмещающий в себе горячее прессование и реакционное спекание. Исходными компонентами являются порошки карбида кремния и титана, который в процессе получения азотируется. Были проведены механические испытания полученного материала различных составов.

In this paper, SiC-TiN composite ceramic material was obtained by a new method combining hot pressing and reaction sintering. The starting components are powders of silicon carbide and titanium, which is nitrided during the production. Mechanical tests of the obtained material of various compositions were carried out.

В современном материаловедение одной из главных задач является разработка новых композиционных материалов, обладающих комплексом уникальных свойств. SiC-TiN - один из перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционного применения. Внедрение в матрицу карбидкремния частиц нитрида титана позволяет улучшить механические свойства материала: прочность, твердость, теплопроводность, износостойкость, а также уменьшит его электрическое сопротивление.

Для разработки композиционного керамического материала SiC-TiN были использованы следующие исходные компоненты:

порошок SiC¹, полученный методом CBC синтеза (< 25 мкм, ИСМАН РАН, г. Черноголовка);

порошок SiC² гранулированный (Sica[®] Densitec-L, средний размер гранул 200 мкм)

порошок Ті, полученный методом распыления в плазмотроне (< 25 мкм)

В качестве спекающих добавок был применен иттрий-алюминий-цирконий (Y₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂). В ходе работы были получены образцы композиционного материала SiC-TiN методом горячего прессования с одновременным реакционным спеканием (азотированием титана) на установке Thermal technology Inc. HP 20-3560-20. Обжиг проводился ступенчато. Первая выдержка проводилась в среде азота при температуре 1600°C в течении 30 минут, далее температура повышалась до 1850°C с выдержкой в 30 минут. Удельное давление прессования с оставляло 30 МПа. Плотность, относительную плотность материала определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли на микротвердомере Wolpert Wilson Instruments 401/402-MVD. Испытания на трехточечный изгиб проводили на установке Instron 3382.

N2	Обозначение	Количество	Количество	Режим	Плотность,	Прочность,	Микротвердость	Отн. плотность,
		SIC, Macc. %	Ti, macc. %		г/см3	МПа		%
1	SiC1-Ti-20-2	73	20	Т1=1600, 30 мин	2,81	166,15	1273 HV 200	0,77
				Т2=1850, 15 мин				
2	SiC ¹ -Ti-40-1	53	40	Т1=1600, 30 мин	3,25	153,91	2204 HV 200	0,81
				Т2=1850, 15 мин				
3	SiC ² -Ti-20-3	80	20	Т1=1600, 30 мин	3,36	244,66	2022 HV 200	0,92
				Т2=1850, 30 мин				
4	SiC ² -Ti-40-2	60	40	Т1=1600, 30 мин	3,8	305,92	2349 HV 200	0,95
				Т2=1850, 30 мин				
5	SiC ² -Ti-5-1	95	5	Т1=1600, 30 мин	3,22	348,73	2250 HV 200	0,97
				Т2=1850, 30 мин				
6	SiC ² -Ti-0-1	100	-	Т1=1600, 30 мин	3,11	270,46	1984 HV 200	0,97
				Т2=1850, 30 мин				

Табл.1 Составы исходных компонентов и результаты исследований

В результате обжига в среде азота происходило азотирование титана с получением нитрида титана стехиометрического состава. Проведен рентгенофазовый анализ полученного материала и установлено, что в его состав входит две основные фазы – SiC и TiN, такие компоненты как титан в чистом виде и карботитан не были обнаружены. При использование смеси, в состав которой входит порошок SiC², прочность материала выше, чем при использовании SiC¹. Стоит отметить, что относительная плотность полученных материалов в состав которых входит порошок SiC¹ менее 0,9.



В результате проведенных исследований показана перспектива материала SiC-TiN, разработана новая технология получения композиционного материала, особенностью которой является то, что процесс азотирования титана происходит во время горячего прессования заготовки. Полученные материалы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, и изучена микроструктура с помощью СЭМ. Получены механические характеристик материала.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА САМАРИЯ, ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ. ELECTRICAL PROPERTIES OF SAMARIUM TUNGSTATE, SOLID SOLUTIONS AND COMPOSITES BASED ON ITS.

Лопатин Д.А., Отческих Д.Д., Востротина Е.Л., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф.

Lopatin D.A., Otcheskikh D.D., Vostrotina E.L., Pestereva N.N., Guseva A.F.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ИЕНиМ, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия

e-mail: 313984@rambler.ru

В данной работе были исследованы твердые растворы состава Sm_{2-x}Ca_xW₃O_{12-0.5x} (x=0, 0.02, 0.06) и композиты Sm₂(WO₄)₃ – xWO₃ (x – 0...90 мол.%). Чистый вольфрамат самария имеет структуру «дефектного шеелита». Комплексом методов был детально изучен электроперенос в данных системах. Установлено, что при увеличении содержания допанта (Ca²⁺, WO₃) увеличивается вклад электронной составляющей в твердых растворах и композитах на основе Sm₂(WO₄)₃.

The solid solutions of the composition $Sm_{2-x}Ca_xW_3O_{12-0.5x}$ (x=0, 0.02, 0.06) and $Sm_2(WO_4)_3 - xWO_3$ (x - 0...90 mol.%) composite materials were investigated in this study. The pure samarium tungstate has the «defect scheelite» structure. The electrotransport in these systems was studied in detail by using a set of methods. It was found, that increasing of the dopant content (Ca²⁺, WO₃) increases the electronic contribution in solid solutions and composites based on $Sm_2(WO_4)_3$. The

Электроперенос в вольфраматах Me³⁺₂(WO₄)₃ (Me – Sm, La, Gd, Eu) со структурой «дефектного шеелита» осуществляется преимущественно ионами кислорода. Сумма ионных чисел переноса близка к 1. Однако использование Sm₂(WO₄)₃, La₂(WO₄)₃ Gd₂(WO₄)₃, Eu₂(WO₄)₃, в качестве твердых электролитов нецелесообразно ввиду довольно низкой проводимости.

Одним из способов увеличения проводимости является акцепторное допирование, которое приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода, а, следовательно, может привести к увеличению кислородной проводимости.

Поэтому в настоящей работе был проведен синтез твёрдых растворов Sm_{2-x}Ca_xW₃O_{12-0.5x} (x=0, 0.02, 0.06), а также изучен их электротранспорт. Синтез осуществляли по глицерин-нитратной технологии согласно уравнению (1):

$$\frac{2-x}{2}Sm_2O_3 + xCaCO_3 + 3WO_3 \to Sm_{2-x}Ca_xW_3O_{12-0.5x} + xCO_2$$
(1)

Внедрение ионов кальция в подрешетку самария происходит в соответствии с уравнением (2):

$$\frac{2CaO}{\rightarrow Sm_2 W_3 O_{12}(Sm_2 O_3)} \rightarrow 2Ca'_{Sm} + 2O_O^{\times} + V_O^{\bullet \bullet}$$

Также твердофазным методом были синтезированы композиты Sm₂(WO₄)₃ – xWO₃ (x – 0...90 мол.%). Вольфрамат самария изоструктурен вольфраматам ЩЗМ, поэтому мы ожидали обнаружить в исследуемых системах метакомпозитный эффект.

(2)

Электропроводность Sm₂(WO₄)₃ и Sm_{1,98}Ca_{0,02}W₃O_{11,99} практически одинакова (см. рис. 1а), а электропроводность Sm_{1,94}Ca_{0,06}W₃O_{11,97} приблизительно на два порядка выше электропроводности Sm₂(WO₄)₃. Влажность воздуха существенно не влияет на проводимость, что приводит к выводу об отсутствии скольконибудь значимого вклада протонной проводимости. Как видно из графика, допирование кальцием при добавке 3 мол. % привело к увеличению электропроводности примерно на 2 порядка. При добавке 1 мол. % кальция увеличения электропроводности не произошло.



Рис. 1. Зависимость электропроводности твердых растворов Sm_{2-x}Ca_xW₃O_{12-0.5x} от температуры (а) и концентрационная зависимость электропроводности композита (б).

ДСК исследование (см. рис. 2) чистого и допированного образцов не выявило никаких тепловых эффектов в интервале температур 25 – 1050оС, что означает отсутствие фазовых переходов.



Рис. 2. ТГ и ДСК Sm2(WO4)3 (а) и Sm1,94Са0,06W3O11,97 (б).

Зависимость электропроводности от давления кислорода представлена рис. 3.



Рис. 3. Зависимость электропроводности Sm_{1.94}Ca_{0.06}W₃O_{11.97} (а) и композита с содержанием 10 мол. % WO₃ (б) от давления кислорода в газовой фазе.

Как видно, Sm_{1.94}Ca_{0.06}W₃O_{11.97} обладает электронным характером проводимости n-типа, что согласуется с результатами метода ЭДС (рис. 4). Однако, электропроводность Sm₂(WO₄)₃ по данным [1] не зависит от давления кислорода, что указывает на ионный характер проводимости. Композит с содержанием 10 мол. % оксида вольфрама обладает чисто ионной проводимостью, т.к. его электропроводность не зависит от давления кислорода.



Рис. 4. Температурная зависимость суммы ионных чисел переноса твердых растворов (а) и концентрационная зависимость чисел переноса композита (б).

Таким образом, двумя независимыми методами (исследованиями зависимости электропроводности от активности кислорода (рис. 3) и методом ЭДС (рис. 4)) было установлено, что допирование кальцием приводит к смене характера проводимости с чисто ионного (для Sm₂(WO₄)₃) на чисто электронный (для Sm_{1.94}Ca_{0.06}W₃O_{11.97}). Причины данного явления выясняются.

Объемная проводимость композитов состава $Sm_2(WO_4)_3 - xWO_3$ при 890°С, измеренная импедансной спектроскопией, не зависит от содержания WO₃, вплоть до x = 30 - 50% мол.% (рис. 16), при этом характер проводимости исследуемых композитов преимущественно ионный, как и у вольфрамата самария [1] (см. рис. 3–4). При содержании WO₃ более 50% мол.% электропроводность композита $Sm_2(WO_4)_3 - xWO_3$ резко возрастает, а вклад ионной составляющей в проводимость падает, что соответствует образованию сплошной пленки оксида вольфрама на поверхности зерен вольфрамата самария. При содержании WO₃ более 70% мол.% электропроводность композитов составляющей в проводимость падает, что соответствует образованию сплошной пленки оксида вольфрама на поверхности зерен вольфрамата самария. При содержании WO₃ более 70% мол.% электропроводность композита близка к электропроводности чистого оксида вольфрама, а сумма ионных чисел переноса равна нулю (WO₃ – чисто электронный проводник).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Н. Н. Пестерева, И. А. Вяткин, Д. А. Лопатин, А. Ф. Гусева // Электрохимия. 2016. №11.

ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ТРАДИЦИОННОМ И МЕМБРАННОМ РЕАКТОРАХ

METHANOL STEAM REFORMING ON CARBON BASED CATALYSTS IN CONVENTIONAL AND MEMBRANE REACTORS

Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М., Ярославцев А.Б.

Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M.. Yaroslavtsev A.B.

Россия, Институт Нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, PAH lytkina@ips.ac.ru

Было проведено исследования процесса парового риформинга метанола (ПРМ) в традиционном (CR) и мембранном (MR) реакторах на катализаторах Ni-Cu и Ru-Rh на основе углеродных материалов: детонационный наноалмаз (DND), сажа Vulcan, ПАН, сажа Ketjenblack, СИБУНИТ. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, БЭТ и ИК-спектроскопии. Показано, что каталитическая активность зависит от типа металлов и природы носителя. Катализатор Ru-Rh/DND характеризовался максимальной активностью. Было проведено сравнительное исследование протекания ПРМ в CR и MR с Pd-содержащими мембранами. Использование MR позволило повысить выход водорода по сравнению с CR. Водород, в зоне

пермеата не содержал примесей СО_х.

The process of methanol steam reforming (MSR) in conventional (CR) and membrane (MR) reactors on Ni-Cu and Ru-Rh catalysts based on carbons (detonation nanodiamond (DND), Vulcan, PAN, Ketjenblack, SIBUNIT) was investigated. The catalysts were characterized by XRD, TEM, BET and FTIR methods. It is shown that the catalytic activity depends on the type of metals and the nature of the support. The catalyst Ru-Rh/DND has shown the maximum activity. A comparative study of the MSR process in CR and MR with Pd-containing membranes was carried out. The use of the MR allowed to increase the hydrogen yield in comparison with CR. Hydrogen, in the permeate zone did not contain COx impurities.

В последнее время водород привлекает все больше внимания в качестве альтернативного энергоносителя с точки зрения решения экологических проблем, возникающих в результате использования ископаемых видов топлива.

Использование метанола в качестве доступного источника водорода широко обсуждается в последние годы благодаря некоторым его преимуществам: он является жидкостью при комнатной температуре, имеет высокое соотношение H/C и низкую склонность к формированию кокса на поверхности катализаторов [1].

Метанол может быть переработан в H₂ различными методами, среди которых процесс парового риформинга метанола (ПРМ) обеспечивает наибольшее количество водорода.

ПРМ сопровождается сторонними реакциями, приводящими к образованию СО в качестве побочного продукта. Эффективность процесса и распределение продуктов зависит от условий проведения и выбора катализатора. Таким образом дизайн катализатора по-прежнему имеет решающее значение для достижения высокой конверсии метанола с низким выходом СО. Традиционно в реакции ПРМ применяются катализаторы на основе меди и металлов VIIIB- группы, отличающиеся высокой активностью и селективностью [2]. В качестве носителей для металлических катализаторов обычно используются оксидные материалы, однако важной задачей является увеличение селективности композита и его устойчивости к зауглероживанию. В связи с этим большой интерес привлекают новые углеродные материалы [3].

Проблема получения водорода высокой чистоты может быть успешно решена при использовании мембранного катализа за счет селективного удаления водорода через Pd-содержащую мембрану. Сплавление Pd с Ru или Ag (даже в малых количествах ~1 wt%) приводит к повышению механической стабильности мембраны при термоциклировании в водороде.

Целью данной работы явилось создание биметаллических (Ni-Cu и Ru-Rh) катализаторов на углеродных материалах различной природы и исследование полученных катализаторов в реакции паровой конверсии метанола в традиционном и мембранном реакторах.

Катализаторы RuRh/C (или Ni-Cu/C) были получен восстановлением прекурсоров металлов (хлорид рутения (III) и хлорид родия (III) или хлориды никеля и меди) при комнатной температуре в жидкой фазе с использованием 0.5 M NaBH4 в качестве восстановителя. В качестве носителя использовались наноалмазы детонационного синтеза (DND), Vulcan XC-72, ИК-пиролизованный полиакрилонитрил (PAN), графитоподобный материал СИБУНИТ и сажу Ketjenblack EC600DJ. Количество прекурсоров рассчитывалось исходя из суммарного содержания металлов в материале после их полного восстановления 7.5% масс. и атомного соотношения 1:1. Синтезированный катализатор был обработан в атмосфере H2 (5%)/Ar (20 мл/мин) в течение 3 часов при 350°C для восстановления металлов.



Рис.1. Микрофотография ПЭМ катализатора Ru-Rh/DND

В работе представлены результаты исследования каталитического процесса парового риформинга метанола (ПРМ) с использованием традиционного проточного и мембранного реакторов в присутствии катализаторов Ni_{0.2}-Cu_{0.8} и Ru_{0.5}-Rh_{0.5}, полученных на основе углеродных материалов различной природы: детонационный наноалмаз (DND), сажа Vulcan, активированный ПАН, сажа Ketjenblack, углерод СИБУНИТ. Исследуемые образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, метода БЭТ и метода ИК-спектроскопии. Наноразмерность полученных материалов была подтверждена данными просвечивающей электронной микроскопии (рис.1).

Было показано, что каталитическая активность композитов зависит от типа металлов и природы носителя. Композиты на основе сплава Ru-Rh проявили большую активность, чем на основе Cu-Ni, однако меньшую селективность по отношению к реакции выделения водорода. Катализатор Ru-Rh/DND характеризовался максимальной активностью, в то время как Ru-Rh/Vulcan проявил наименьшую активность среди композитов на основе Ru-Rh. Было проведено сравнительное исследование протекания ПРМ в традиционном и мембранном реакторах с Pd-Ru и Pd-Ag модифицированной мембранами.

Использование как Pd-Ru, так и Pd-Ag модифицированной мембраны позволило повысить выход водорода по сравнению с величиной, достигаемой в традиционном проточном реакторе (рис.2). Степень извлечения водорода в случае Pd-Ag мембраны было выше примерно в два раза по сравнению с Pd-Ru мембраной. Кроме того, использование мембранной технологии позволило повысить селективность процесса парового риформинга метанола, что проявлялось в увеличении отношения CO₂/CO.

Водород, прошедший через мембрану в зону пермеата не содержал примесей CO_x.



Рис.2. Зависимости выхода водорода от температуры т традиционном проточном и мембранном реакторах на исследуемых катализаторах

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект No 2017-14-588-0004-025, соглашение 14.584.21.0053, номер RFMEFI58617X0053). СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sa S., Silva H., Brandao L., Sousa J.M., Mendes A. Applied Catalysis B: Environmental. 2010. 99:43-57.
- 2. Iulianelli A., Ribeirinha P., Mendes A., Basile A. Renew. Sust. Energy Rev., 2014, 29:355–368.
- 3. Park J. E., Yim S.D., Kim C.S. Int J of Hydrogen Energy. 2014. 39:11517-27.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SIO_2 – P_2O_5 – CAO – MgO

COMPOSITE SILICATE MATERIALS OBTAINED BY SOL GEL BY METHOD, BASED ON THE SYSTEM SIO₂ - P₂O₅ - CAO - MGO

Лютова Е. С., Изосимова Е.А., Борило Л. П.

Lyutova E. S., Izosimova E.A., Borilo L. P.

Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет katyaivanova@sibmail.com

Получены композиционные материалы с использованием золь-гель метода. Изучены процессы, протекающие при формировании оксидных систем. Изучены процессы протекающие в пленкообразующих растворах. Изучен фазовый состав, структура полученных материалов. Установлено влияние оксида магния на свойства полученных материалов.

Composite materials were obtained using the sol-gel method. The processes occurring during the formation of oxide systems are studied. The processes taking place in film-forming solutions are studied. The phase composition and the structure of the obtained materials were studied. The influence of magnesium oxide on the properties of the obtained materials was established.

За последние десятилетия биоматериалы на основе фосфатов кальция привлекли большой интерес в

области биомедицинских исследований. Такие материалы используются при восстановлении, а также замене поврежденных или больных костей и тканей. Это связано с тем, что биоактивное поведение этих материалов определяется способностью к костному срастанию. Оно в свою очередь обусловлено образованием апатитоподобного слоя, состав и структура которого эквивалентны минеральной фазе в кости.

Для биоматериалов, такие факторы как химический состав, структура и морфология поверхности играют важную роль в биологической активности. Особенно важно, что бы материал был биохимически совместим с тканями организма, а в идеале он должен стимулировать процессы естественного восстановления кости.

Как известно, трехкомпонентная система SiO₂-P₂O₅-CaO обладает биоактивными свойствами. Помимо кальция, одним из наиболее важных элементов, составляющих костную ткань является магний. Магний играет важную роль в развитии и восстановлении костной ткани человека за счет стимуляции пролиферации остеобластов. Кроме того, при достижении необходимого количества магния в системе можно получить биоматериалы, которые устойчивы к растворению и физико-химическим реакциям на поверхности материала.

Для того, чтобы получить желаемые микро- и макроскопические параметры биоматериалов необходимо изучить системы различного состава. Для получения материалов был выбран золь-гель метод, поскольку он позволяет получать однородные продукты при относительно невысоких температурах синтеза.

Для изучения свойств материалов были выбраны составы на основе оксидной системы с содержанием оксидов: состав 1- SiO₂ – 58 масс. %, P₂O₅ – 12 масс.%, CaO – 25 масс. %, MgO – 5 масс.%, состав 2- SiO₂ – 58 масс. %, P₂O₅ – 12 масс.%, CaO – 20 масс.%, Для выбранных составов была приготовлена серия растворов. Растворы готовили на основе 96% этилового спирта, тетроэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, нитрата кальция и нитрата магния.

На первой стадии проводились исследования процессов, протекающих в растворах после их приготовления. Измерение вязкости первого раствора было возможно лишь в первые трое суток, затем в растворе выпадал осадок. В растворе с содержанием магния в количестве 20% осадка не наблюдалось. В первые сутки в растворах протекают процессы гидролиза и поликонденсации, а также электростатическое взаимодействие между заряженными частицами. Полученные данные вязкости свидетельствуют о том, что в системе быстрее устанавливаются электростатические взаимодействия между ионами, что приводит к образованию небольших частиц, которые и уменьшают вязкость данной системы до 1,75 мм²/с.

Данные ИК-спектроскопии показывают наличие групп P=O, —PO₄³⁻, характерные полосы которых лежат в интервалах от 925 до 931 см⁻¹, а также от 1043 до 1075 см⁻¹. Наличие полос в области 717-797 см⁻¹ свидетельствует о наличии колебания Si—O—Si. Группа полос от 536 до 562 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям SiO—. А в низкочастотных областях от 410 до 443 см⁻¹ находятся полосы соответствующие связям кальция с кислородом в соединении [CaO₆].

Идентификацию присутствующих в образце фаз осуществляют с помощью качественного рентгенофазового анализа. В образце отожженного при 600°С в основном наблюдается наличие соединений, таких как α-SiO₂, кварц, коезит, воластонит - CaSiO₃.При 800°С в составе порошка идентифицированы соединения Ca₁₀(PO₄)_{5.52}(HPO₄)_{0.15}(SiO₄)_{0.33}(OH)_{1.66} O_{0.19} - гидроксиапатит, Mg₂P₂O₇.

Структура исследуемого порошка была изучена с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунке 4 представлены микрофотографии образца Mg - 20, высушенного 800°С.



Рис. 1 - Микрофотографии порошков, высушенного при 800°С увеличение 2000: а – образец 1, б – образец 2.

При содержании магния 20 масс. % образуются крупные частицы несимметричной формы с выраженной рельефностью. На поверхности агломератов наблюдается наличие небольшого количества микротрещин, пор, а также рыхлых участков. Появление пор связано с выделением органических растворителей в газообразной форме.

Таким образом, в спиртовом растворе на основе тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, нитрата кальция, нитрата магния формируется коллоидная система за счет процессов гидролиза и поликонденсации, с предельным значением вязкости 1,78 мм²/с. По данным рентгенофазового анализа были определены химические соединения при 600°С α-SiO₂, кварц, коезит, воластонит - CaSiO₃. При 800°С идентифицированы Ca₁₀(PO₄)_{5.52}(HPO₄)_{0.15}(SiO₄)_{0.33}(OH)_{1.66} O_{0.19} - гидроксиапатит, Mg₂P₂O₇. Морфология порошка в целом неоднородна, преимущественно наблюдается образование крупных пористых частиц.

МИКРОСТРУКТУРА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ NB-AL, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ MICROSTRUCTURE OF EXPLOSIVELY WELDED NB-AL LAYERED COMPOSITES

Малютина Ю.Н^{1,2}, Аликина М.С.¹, Фомина Д.Е.¹ Maliutina Iu.N.^{1,2}, Alikina M.S.¹, Fomina D.E.¹ *1 - Россия, Новосибирский государственный технический университет 2 - Россия, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева е-mail: romashova@corp.nstu.ru*

Аннотация. В работе сваркой взрывом были сформированы многослойные композиции из тонколистовых фольг чистых ниобия и алюминия. Проведенные микроструктурные исследования с применением растровой электронной микроскопии показали, что границы сварных швов имеют преимущественно волновое строение с частичным локальным расплавлением взаимодействующих материалов. Внутри зон перемешивания методами электронной микроскопии обнаружены структуры с дендритной морфологией, а также структуры аморфного типа. На границе ниобий/алюминий зоны перемешивания представляет собой микрообъемы с неравномерным химическим составом.

Abstract. In the research by explosion welding, multilayered compositions made of foils of pure niobium and aluminum were formed. The conducted microstructural studies with the use of scanning electron microscopy have shown that the boundaries of welded seams have a mainly wave structure with the partial local melting of

coupling materials. Structures with dendritic morphology as well as structures of amorphous type were found by electron microscopy in the mixing zones. At the niobium and aluminum boundary, the mixing zones present micro volumes with a nonuniform chemical composition.

На протяжении последних лет исследователей привлекают многослойные материалы, в том числе материалы, содержащие интерметаллидные фазы, так называемые слоистые интерметаллидные композиты (СИК). Для получения материалов такого типа используют различные методы, включая методы осаждения, плакирования, сварки и др. Такие материалы обладают повышенными механическими свойствами, в том числе прочностью, ударной вязкостью, усталостными характеристиками и др., что делает их интересными объектами для исследований.

Меньшее внимание уделено сплавам системы Nb-Al, которые в свою очередь имеют явные преимущества перед другими материалами. Например, интерметаллидные соединения ниобия и алюминия имеют более высокую температуру плавления (1680...2060 °C в зависимости от состава), а их плотность меньше или сопоставима с плотностью изученных интерметаллидов (4,54...7,28 г/см³ в зависимости от состава). В связи с этим, в работе представлены результаты структурных исследований многослойных композиций, состоящих из тонких фольг ниобия и алюминия, полученных сваркой взрывом.

Слоистые композиции из поочередно расположенных фольг алюминия А5 толщиной 0,25 мм и ниобия H6-1 толщиной 0,2 мм были получены по технологии сварки взрывом. Расстояние между фольгами и пластинами составило около 1 мм. В результате проведенного эксперимента, была получена композиция, состоящая из 7 слоев общей толщиной 2 мм.

Образцы для микроструктурных исследований вырезали из центральной части композита, соответствующей продольному направлению распространения ударной взрывной волны. Подготовку образцов осуществляли путем последовательного шлифования и полирования с использованием мелкодисперсной суспензии оксида кремния с размером частиц 0,05 мкм. микроструктурные исследования проводили с применением методов растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Химический состав продуктов реакции, образовавшихся в зонах соударения пластин и фольг, проводили с использованием энерго-дисперсионного анализа.

На границе ниобия и алюминия присутствует множество участков, соответствующих зонам частичного расплавления и перемешивания двух материалов. Внутри зон перемешивания были обнаружены дендритные строения, свидетельствующие о пребывании материала в расплавленном состоянии (рис. 1 а). РЭМ изображение показывает неравномерное распределение алюминия и ниобия в различных участках области перемешивания, обусловленное высокими скоростями кристаллизации сплавов и неравновесностью процесса сварки взрывом (рис. 1. б).





Рис. 1. РЭМ изображение границы соединения Nb/Al (а) и зона перемешивания этих материалов (б)

Результаты энергодисперсионного анализа подтвердили различный элементный состав (таблица 2). Концентрация ниобия в различных участках зон перемешивания изменялась от 20 до 60 ат. %.

Анализируемая область	Nb, ат. %	АІ, ат. %
1	59,96	40,04
2	18,20	81,80
3	20,94	79,06

Таблица 1. Содержание ниобия и алюминия в различных участках зон перемешивания

Изучение тонкой структуры зоны перемешивания методом ПЭМ позволило выявить аморфное строение (рис. 2). Образование структур такого типа является характерным для некоторых пар материалов, подвергнутых высоко динамическому нагружению, а также последующему интенсивному охлаждению, сопровождающих процесс сварки взрывом.





Рис. 2.ПЭМ изображение зоны перемешивания Nb/Al (а) и соответствующая дифракционная картина (б)

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что сварка взрывом позволяет сформировать многослойные композиции, состоящие из тонколистовых фольг ниобия и алюминия. В соответствии с микроскопическим анализом было показано, что сформировавшиеся в процессе границы сварных швов имеют волновое строение с образованием локальных участков перемешивания. В зоне перемешивания ниобия и алюминия методом электронной микроскопии установлена неравномерность состава, так что содержание ниобия изменяется в пределах от 20 до 60 ат. %. В зоне перемешивания были зафиксированы дендритные строения, а также структуры аморфного типа, соответствующие условиям интенсивного динамического нагружения и высокоскоростного охлаждения.

ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

FRACTOGRAPHIC STUDY OF DISPERSION-STRENGTHENED COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALUMINUM

¹Мыльников В.В., ²Романов А.Д., ²Чернышов Е.А.

Mylnikov V.V., Romanov A.D., Chernyshov E.A.

1 - Россия, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, mrmylnikov@mail.ru

2 - Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, taep@nntu.nnov.ru

Представлены результаты исследований поверхности разрушения при статическом растяжении материала изготовленного по новой технологии получения литых дисперсно-упроченных композиционных материалов на основе алюминия с десяти процентным содержанием упрочняющей фазы Al₂O₃.

The results of studies of fractured surfaces under static tension of the material produced by the new technology of obtaining of cast dispersion-strengthened composite materials based on aluminum with the ten percentage of the reinforcing phase Al₂O₃.

В представленной работе исследовали сопротивление разрушению при растяжении материалов изготовленных по принципиально отличной технологии получения дисперсно-упроченных композиционных материалов на основе алюминия, которая основана на процессе выгорания расплава алюминия при взаимодействии с кислородом или кислород – азотной смесью [1-4]. Средний размер частиц упрочняющей фазы преимущественно сфероидальной морфологии составляет 40-60 мкм, а их количество изменяли от 10% до 60%. В данной работе представлены результаты образцов с с десяти процентным количеством твердой фазы.

Исследования поверхности разрушения проводили с использованием оптического микроскопа КЕҮЕNCE VHX-1000 с расширенными возможностями за счет усовершенствованной длиннофокусной оптической системы и цифровой обработки изображения.







B)

На рисунке 1, а приведен макроскопический вид поверхности излома плоского образца ДУКМ с наименьшим количеством включений твердой фазы, состоящий из волокнистой зоны с областями случайно расположенных волокон без какой-либо преимущественной ориентировки. Очаг разрушения и зона

Ø)

неопределённы (рис. 1,*0*), ЧТО стабильностью зарождения трещины связано С0 процесса высокоэнергетического распространения трещины при разрушении. Излом характеризуется морфологически единой поверхностью разрушения, т.е. однородный по макрогеометрии без геометрических зон существенно различающихся по рельефу с наличием однотипных элементов разрушения, что показано на рисунке 1, в в виде характеристики степени неровности поверхности разрушения в направлении, перпендикулярном плоскости приложения нагрузки. Небольшое количество дисперсных включений в матрице исследуемого материала расположенных на значительных расстояниях приводит к образованию в некоторых направлениях невысоких гребней, что можно объяснить фактом обхода или огибания их фронтом продвижения трещины, которому такое продвижение проще выполнимо, чем по телу высокотвердых фаз. При этом поликристаллический характер структуры (зеренное строение) определяет тот факт, что фронт разрушения материала претерпевает незначительное ветвление.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Чернышов Е.А., Мыльников В.В., Романов А.Д., Романова Е.А. Разработка технологии получения алюмоматричного дисперстно-наполненного литого композиционного материала с контролем размеров фаз упрочнения // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 10-13 ноября 2015 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2015 С. 667-669.
- 2. Романов А.Д., Чернышов Е.А., Мыльников В.В., Романова Е.А. Разработка технологии получения композиционного материала на основе алюминия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 12-2. С. 176-179.
- 3. Чернышов Е.А. Разработка метода получения литых многокомпонентных систем с заданным размером и распределением неметаллических упрочняющих частиц / Е.А. Чернышов, В.В. Мыльников, А.Д. Романов, Е.А. Романова // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 324.
- 4. Чернышов Е.А., Исследование микроструктуры алюмоматричного дисперсно-наполненного литого композиционного материала, полученного методом внутреннего окисления / Е.А. Чернышов, С.З. Лончаков, А.Д. Романов, В.В. Мыльников, Е.А. Романова // Перспективные материалы. 2016. № 9. С. 78-83.

ВЛИЯНИЕ ДИСТАНЦИИ НАПЫЛЕНИЯ И УГЛА ПАДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

INFLUENCE OF THE SPUTTERING DISTANCE AND THE FALLING ANGLE ON THE FORMATION OF FUNCTIONAL SURFACE LAYERS

Насакина Е.О., Серёгин А.В., Спрыгин Г.С., Химюк Я.Я., Демин К.Ю., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г. Nasakina E.O., Serogin A.V., Sprygin G.S., Khimyuk Ya.Ya., Demin K.Yu., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nacakina@mail.ru*

Аннотация. Методом магнетронного распыления в вакууме получены нано- и микроразмерные поверхностные слои Ta, Ti, Ag на плоских и проволочных подложках NiTi, SiO2 и стали. Структуру и состав образцов определяли с помощью СЭМ, АЭС, Оже-спектроскопии и рентгеновской дифрактрометрии. Показано изменение толщины и структуры поверхностных слоев в зависимости от геометрических параметров системы «мишень-подложка».

Abstract. Nano- and microdimensional Ta, Ti, Ag surface layers were created by method of magnetron sputtering in vacuum on flat and wire NiTi, SiO2 and steel substrates. Structure and composition of samples were defined by SEM, AIS, AES and x-ray diffractometry. The change in the thickness and structure of the surface layers
depending on the geometric parameters of the target-substrate system is shown.

Методы ионно-плазменного напыления позволяют быстро и эффективно получать тонкие пленки и поверхностные слои разнообразной природы за довольно короткое время практически на любых подложках. При этом характеристики получаемых композитов зависят от ряда технологических условий процесса их формирования, удобно варьируемых в широких диапазонах.

В работе рассматривается создание композиционных материалов с поверхностными слоями из тантала, серебра и титана на подложках никелида титана и стали [1-8] для производства малоинвазивных имплантационных изделий медицинского назначения «стент» [9], предназначенных для восстановления проходимости полых протоков сердечно-сосудистой, пищеварительной, выделительной и дыхательной систем с возобновлением нормальной циркуляции физиологических потоков, методом магнетронного распыления. При этом целью проведенного исследования было определение влияния геометрических параметров системы мишень-подложка на характеристики формируемых слоев.

Слоистый композит «подложка – поверхностный слой» [10-18], получали с использованием метода магнетронного распыления в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях ~ 4x10⁻⁴ Па и ~ 0,4 Па, соответственно, при: I ~ 865 мА, U ~ 400 В (для тантала и титана) или 800 В (для серебра), дистанции напыления (расстояние от мишени до подложки) 40 – 160 мм (рис. 1), времени напыления 30 мин (при смещении образца в вертикальной плоскости) и 90 мин (при смещении анализируемой точки в горизонтальной плоскости). Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда Ue = 900 В, Ie = 80 мА – предварительное ионное травление. Температура на поверхности подложек при любом режиме не превышала 150 °C. Подложки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и пастой Гои до зеркальной поверхности.

Морфологию послойный элементный состав поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A и Оже-спектрометре JAMP-9500F в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° фирмы JEOL.

Обнаружено, что при прочих равных условиях суммарная толщина слоев и толщина каждого слоя закономерно увеличивается при меньшем расстоянии от мишени до подложки (рис. 2). Обнаружены области насыщения, где дистанция слабо влияет на толщины слоев. Показано незначительное влияние расположения подложки в потоке осаждаемого вещества в одной горизонтали относительно мишени на толщину полученного слоя.



Рис. 1. Схема расположения подложки в потоке распыления



Рис. 2. Изменение толщин танталовых (а) и серебряных (б) поверхностных слоев в зависимости от расстояния между мишенью и подложкой

Автор выражает благодарность за помощь в оформлении графического материала А.С. Арбузову. Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-33-70006 «мол_а_мос» и № 14-29-10208 «офи_м».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
- Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A.Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. C. 437-448.
- Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол хитозан» // Материаловедение, 2014.
 № 3. С. 34 37
- 4. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19– 33.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.
- 9. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских

изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.

- 10. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.
- 11. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. V.48. №4. P.477-486.
- 12. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197
- 13. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol-gel route // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 204. P. 276–281.
- 14. Kononova S.V., Romashkova K.A., Kruchinina E.V., Gusarov V.V., Potokin I.L., Korytkova E.N., Maslennikova T.P. Polymer-inorganic nanocomposites based on aromatic polyamidoimides effective in the processes of liquids separation // Rus. J. Gen. Chem+. 2010. V. 80. № 6. P. 1136–1142.
- 15. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51
- 16. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457
- 17. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТОВ П(ВДФ-ТРФЭ) С ОКСИДОМ ГРАФЕНА DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF P(VDF-TRFE)/GO COMPOSITES

Неклюдов К.Н., Силибин М.В.

Nekludov K.N., Silibin M.V.

Россия, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», neklyudovk@gmail.com

В рамках данной работы были сформированы образцы П(ВДФ-ТрФЭ) с различным содержанием добавки оксида графена: 5, 10, 15, 20 и 25%. При помощи диэлектрической спектроскопии рассмотрен фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик. На основании полученных результатов рассмотрено влияние добавки оксида графена на структуру и свойства П(ВДФ-ТрФЭ). Установлено, что добавление оксида графена в полимерную матрицу способствует образованию полярной фазы.

The samples of polyvinylidene fluoride/trifluoroethylene with different amount of grapheme oxide dopant 5, 10, 15, 20 and 25% were fabricated. Moreover the para-ferroelectric phase transition was studied using the dielectric spectroscopy technique. On the basis of these results the influence of grapheme oxide dopant on structure and properties of polyvinylidene fluoride/trifluoroethylene was discussed. It was established that the

addition grapheme oxide favors the existence of polar phase in P(VDF-TrFE).

Хорошо известно, что отсутствие центра симметрии в кристаллических материалах является предпосылкой для многих технологически полезных свойств, таких как сегнетоэлектричество, пироэлектричество, пьезоэлектричество и нелинейность оптической функции (в частности, генерация второй гармоники [1] .В последнее время интенсивные исследования были сосредоточены на рассмотрении пьезоактивных органических кристаллов и полимеров. Одним из наиболее перспективных полимеров в этом плане является поливинилиденфторид (ПВДФ), который используется в качестве функциональной основы датчиков давления, акустических преобразователей, органических солнечных элементов и т.д. Кроме того, ПВДФ легко размещается в различного рода волокнах (текстиль, ткани), что существенно увеличивает область его потенциальных применений.

ПВДФ в твердом состоянии состоит из нескольких фаз. Каждая из них построена из полимерных цепочек с определенной молекулярной конформацией. В литературе эти фазы обозначаются как α (или, так называемая, фаза II), β (фаза I), γ (фаза III) и δ (фаза IV). При формировании полимера кристаллизацией из расплава, ПВДФ преимущественно содержит α -фазу. Эта фаза представлена в виде транс-гош-транс-гош' (ТГГГ') конформации и является неполярной. Известно, что наличие β -фазы определяет пьезоэлектрические свойства ПВДФ. Она является полярной – цепи находятся в транс-конформации (ТГТТ), а все дипольные моменты ориентированы в одном направлении. Существует множество способов преобразования ПВДФ из α -фазы в β -фазу. например: вытягивание и полирование ПВДФ, обработка при различных специальных условиях (давление, температура и скорость охлаждения), сополимеризация с трифторэтиленом (ТрФЭ), добавление углеродных наночастиц.

Хотя сополимеризация с трифторэтиленом (ТрФЭ) приводит к пьезоэлектрическому эффекту, меньшему по сравнению с чистым ПВДФ, простота получения полярной структуры делает этот метод наиболее часто применяемым. В ряде исследований показано улучшение пьезоэлектрических, диэлектрических и упругих свойств полимеров путем смешивания сегнетоэлектрических сополимеров, таких как П(ВДФ-ТрФЭ) с электроактивными наполнителями [2, 3]. Имелись также и другие успешные попытки адаптировать физические свойства полимеров с использованием восстановленного оксида графена или титаната бария.

В последнее время оксид графена (GO) представляет большой интерес из-за его большой площади поверхности, химической стабильности, которые обеспечивают эффективную платформу для закрепления наночастиц и улучшения свойств нанокомпозитных структур. Одним из наиболее привлекательных свойств оксида графена является то, что плоскость атомов углерода модифицируется кислородсодержащими группами. Это расширяет межслоевое расстояние, что делает слои гидрофильными, что в свою очередь обеспечивает благоприятные условия для связывания чужеродных молекул. Кроме того, оксид графена является вододиспергируемым и поэтому может быть легко синтезирован химическими методами. Таким образом, оксид графена служит строительным блоком для многих нанокомпозитов, таких как GO/Zn_xFe_{12x}Fe₂O₄, GO/полиимидная смола и некоторых других композитов.

Целью данной работы являлось определение влияния легирующей добавки оксида графена на диэлектрические характеристики сополимера П(ВДФ-ТрФЭ). Предполагается, что,варьируя процентное содержание оксида графена в пленке, можно контроллировать свойства сополимера.

Оксид графена получали химическим расслоением графита.Вкратце, этот процесс представляет собой реакцию графитовых хлопьев с концентрированными H₂SO₄ и KMnO₄ для получения отдельных листов графена в окисленном состоянии. Полученную суспензию интенсивно промывали дистиллированной водой путем фильтрации и центрифугирования и, наконец, подвергали диализу для удаления ионных загрязнителей. Полученный оксид графена сушили, чтобы избежать агрегации.

Для приготовления композитного образца использовали сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) с содержанием

ТрФЭ 30%. Выбор данного сополимера обусловлен его возможностью кристаллизоваться из раствора непосредственно в сегнетоэлектрической фазе без дополнительного растяжения (по сравнению с чистым ПВДФ). Навеску порошка сополимера массой 4 г веса добавляли к 100 мл смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и ацетона в соотношении 80/20. Порошок растворяли в течение 2 часов при температуре 100 °C. Затем раствор тщательно фильтровали для удаления примесей. Сухой оксид графена добавляли к раствору в различных концентрациях, и перемешивали в течение 30 минут при 50 °C. Для однородного распределения оксида графена в растворе полученную смесь подвергали воздействию ультразвуком в течение 1 ч и снова перемешивали в течение 3 часов при 50 °C. Полученный раствор П(ВДФ-ТрФЭ)-ОГ использовался для получения тонких композитных пленок на основе полимерной матрицы П(ВДФ-ТрФЭ). Композиты, кристализованные из раствора, с разной концентрацией оксида графена: чистый П(ВДФ-ТрФЭ) (далее сокращенно РG00), 5% (PG05), 10% (PG10), 15% (PG15), 20% (PG20) и 25% (PG25) имели толщину ~ 70 мкм.

Для определения влияния легирования П(ВДФ-ТрФЭ) оксидом графена на диэлектрические свойства, были проведены диэлектрические измерения в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц со скоростью сканирования 1 град / мин. Комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon * = \varepsilon' + i \varepsilon''$ измеряли при помощи прецизионного LCR-метра E4980A в температурном диапазоне 260 – 400 К. Каждый образец представлял собой кусок фольги толщиной 70 мкм с напыленными AL электродами площадью 78,5 мм². Общая погрешность для действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости составила 5% и 10%, соответственно.

На рисунке 1 изображеныполученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости. Следует отметить, что сегнетоэлектрический фазовый переход обладает достаточно значительным температурным гистерезисом, который подтверждает, что переход имеет 1-й порядок.

Электрический отклик PG00 демонстрирует увеличение диэлектрической проницаемости вокруг температуры фазового перехода. Наблюдаются два релаксационных процесса, которые проявляются ступенчатым падением диэлектрической проницаемости. Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость всех пленок имеет схожее поведение, но обе стадии не являются хорошо разделенными, и уменьшение диэлектрической проницаемости легированных пленок обусловлено более высоким перепадом температур. Это наблюдение предполагает, что уже более высокотемпературный фазовый переход вызывает достаточно высокую степень упорядоченности полимерных молекул, т. е. цепи имеют планарную, почти трансконформацию. Интересно сравнить значения действительной части диэлектрической проницаемости пленок вокруг фазового перехода. Максимум пика находится примерно при одинаковой температуре, но отчетливо видна разница в максимальных значениях ε' . Для всех легированных пленок действительная часть диэлектрической проницаемости выше, чем у PG00.



Рис. 1 – Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости при охлаждении чистого образца PGOO (а), диэлектрический отклик всех пленок на выбранных частотах (б, в) при охлаждении и нагреве для PG15, мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости для всех образцов (г). Сравнение величин пиков действительной части (д).

На частоте 1390 Гц, представленной на рисунке 4(б) эта разница составляет 20 единиц, а в случае PG20 еще больше (на 50 единиц выше). В свою очередь, значения электрического отклика всех легированных пленок, за исключением PG20, примерно одинаковы.

Увеличение температуры фазового перехода, вызванное ростом концентрации легирующей добавки оксида графена свидетельствует об увеличивающимся значении энтропии образца, что, в свою очередь, является следствием изменения структуры, приводящей к параэлектрической фазе. Следовательно, промежуточная фаза в чистом сополимере является более неупорядоченной по сравнению с легированными образцами. Это означает, что добавление оксида графена в полимерную матрицу способствует образованию полярной фазы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10112).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. S. Horiuchi, Y. Tokura // Organic ferroelectrics. Nat. Mater. 2008. 7. p. 357-366.
- J. Belovickis, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, A. Solnyshkin, Y. Shilyaeva, K. Nekludov, S. Gavrilov, V. RubanikJr., V. Rubanik, V. Shvartsman, Ultrasonic spectroscopy of copolymer based p(vdf-trfe) composites with fillers on lead zirconate titanate basis // Polym. Test. – 2016. – 53. – p. 211-216.
- T.R. Dargaville, M.C. Celina, J.M. Elliott, P.M. Chaplya, G.D. Jones, D.M. Mowery, R.A. Assink, R.L. Clough, J.W. Martin// Characterization and Performance and Optimization of Pvdf as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirro Concepts // Tech. rep. – SANDIA report. – 2005.

ПОЛИАДДИЦИОННЫЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ СИЛИКОНОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ POLYADDITION LOW-MODULS SILICONE COMPOSITIONS MATERIALS

Петросян Г.О., Семенкова Н.Ю., Егоркина Г.В., Соколюк Е.В., Епифанов Е.Г.

Petrosyan G.O., Semenkova N.Y., Egorkina G.V., Sokoliuk E.V., Epifanov E.G.

Государственный научный центр РФ Акционерное общество «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»)

l25@eos.su

Аннотация. Обозначены пути создания полиаддиционных силиконовых композиционных материалов (гелей) с заданным модулем упругости. Изучена зависимость величины модуля упругости геля от соотношения функциональных групп полимера (-SiVin) и сшивающего агента (-SiH), принимающих участие в реакции структурировании геля. Установлено оптимальное значение соотношения групп SiH/SiVin, равное 1,5. Показано, что для регулирования модуля упругости геля наиболее эффективно использовать олигоорганосилоксановые жидкости с концевыми триметилсилокси группами с вязкостью в диапазоне 6-1000 сСт.

Abstract. The ways for producing of the polyaddition silicone composite materials (gels) with the task elasticity modulus whe outlined. The dependence of gel elasticity modulus on the relationship of functional groups polymer (-SiVin) and cross linking agent (-SiH), ratio optimum relationship of reactive groups SiH/SiVin was found to be equal to 1.5

It is shown that the use of a oligoorganosiloxanes fluid with terminal trymethylsiloxy groups with lower viscosity of 6-1000 cCt is required to control the elasticity modulus of the gel.

Одним из наиболее перспективных видов кремнийорганических полимерных материалов являются силиконовые полимер - олигомерные низкомодульные композиционные материалы (гели) на основе винили гидрид- олигосилоксанов, структурирующиеся по полиаддитивному типу реакции в присутствии катализатора, содержащего платину.

Кремнийорганические гели представляют собой низковязкие в исходном состоянии жидкости, превращающиеся после вулканизации в желеобразные материалы с модулем упругости от 0,01 до 300 кПа.

Низкомодульным силиконовым композиционным материалам присуще сочетание ряда полезных свойств: высокая тепло- и морозостойкость, влагостойкость, биологическая инертность, хорошие диэлектрические свойства, малые изменения физических характеристик в широком диапазоне температур. Такие материалы широко применяются в изделиях электроники, интегральной оптики, радио- и электротехники, в медицине.

Основным направлением исследований в данной области является поиск путей создания полиаддиционных силиконовых композиционных материалов (гелей) с заданным модулем упругости.

Низкомодульные силиконовые композиционные материалы получали на основе полиоргановинилсилоксана со средним количеством в молекуле винильных групп, связанных с атомом кремния, равным 3-12 (ПОС).

В качестве сшивающего агента использовали полиорганогидросилоксан (ОГС).

В качестве катализатора использовали соединение, содержащее платину (7-100 ppm).

В качестве ООСов использовали олигоорганосилоксановые жидкости с концевыми триметилсилокси группами (ООС) с вязкостью от 6 до 20000 сСт.

Изменяя соотношение функциональных групп (SiH/SiVin=0,7÷1,7) полимера (-SiVin) и сшивающего

агента (-SiH), путем варьирования количества сшивающего агента, и, варьируя содержание ООС с вязкостью 100 сСт в реакционных смесях, были получены образцы гелей, имеющих различные значения модуля упругости. Экспериментальные данные представлены на рисунке 1.

Сравнение значений модуля упругости, полученных образцов гелей, от содержания ООС с вязкостью 100 сСт при выбранных соотношениях SiH/SiVin свидетельствует о наличии оптимума. Максимальные значения модуля упругости геля во всех случаях достигаются при соотношении SiH/SiVin=1,5.



Рис. 1. Зависимость модуля упругости образцов гелей от соотношения групп SiH/SiVin при различном содержании ООС с вязкостью 100 сСт в составе композиции.

Используя оптимальное значение соотношения SiH/SiVin=1,5, варьируя содержание в реакционной смеси ООС различной вязкости (6 сСт, 100 с Ст, 1000 с Ст, 2000 с Ст) были получены образцы гелей и определены значения их модулей упругости. Полученные данные представлены на рисунке 2.



Рис. 2. Зависимость модуля упругости геля от содержания ООС, имеющих различную вязкость при соотношении SiH/SiVin=1,5.

Оказалось, что для регулирования модуля упругости геля оптимальными являются ООС, вязкость которых значительно меньше вязкости ПОС. Для регулирования модуля упругости геля эффективнее использование ООС с вязкостью в диапазоне 6-1000 сСт.

Выражаем глубокую благодарность ведущему инженеру Илларионову Василию Николаевичу за весомый вклад в работу.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ TININB ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ГАЗОПЛАМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ INVESTIGATION OF STRUCTURE AND FUNCTIONAL-MECHANICAL PROPERTIES OF TININB SURFACE LAYERS OBTAINED BY HIGH-SPEED GAS PLUMMING SURFACE IN THE INERT ENVIRONMENT

Русинов П.О., Бледнова Ж.М.

Rusinov P.O., Blednova Zh.M.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» , Краснодар, Российская Федерация, ruspiter5@mail.ru

Аннотация. В статье описывается комплексный метод поверхностного модифицирования стальных материалов с эффектом памяти формы TiNiNb с использованием высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка в защитной среде. Определены технологические параметры поверхностного модифицирования. На основе анализа фазового состава и среднего размера зерна определены корреляционные связи свойств покрытий с их структурно-фазовым состоянием. Рентгенологические исследования показали, что формирование поверхностных слоев с использованием разработанной технологии обеспечивает эффект памяти формы. Рассмотрено влияние структурного состояния поверхностно-модифицированного слоя на микротвердость и износостойкость.

Annotation. The article describes a complex method of surface modification of steel materials with the shape memory effect of TiNiNb using high-speed gas-flame spraying of a mechanically activated powder in a protective medium. Technological parameters of surface modification have been determined. Based on the analysis of the phase composition and the average grain size, correlation relationships of the properties of the coatings with their structural-phase state are determined. X-ray studies have shown that the formation of surface layers using the developed technology provides a shape memory effect. The influence of the structural state of a surface-modified layer on the microhardness and wear resistance is considered.

Целью настоящей работы является исследование структуры и функционально-механических свойств сталей с поверхностными слоями TiNiNb полученных высокоскоростным газопламенным напылением в инертной среде.

Формирование поверхностных слоев производилось путем высокоскоростного газопламенного напыления механоактивированного порошка из материалов с ЭПФ на основе Ni-45%at.Ti-10%at.Nb на модернизированной установке GLC-720. Нанесение покрытий осуществлялось в среде аргона на сталь 12X18H10T. Для механической активации и измельчения порошка Ni-45%at.Ti-10%at.Nb использовали шаровую мельницу ГЕФЕСТ – 2 (АГО-2У). К основным технологическим параметрам высокоскоростного газопламенного напыления относятся: расход метана в интервале 60-90 л/мин, кислорода 130-180 л/мин, расход порошка и транспортирующего газа (аргон), дистанция и угол напыления, скорость перемещения и подача горелки, скорость вращения покрываемой детали.

Макро- и микроанализ поверхностных слоев сплава TiNiNb, полученных по отработанной технологии, показал, что структура покрытий достаточно плотная. Граница раздела между покрытием и подложкой без видимых дефектов (рис. 1,а). При прохождении частиц порошка через газопламенную струю, они нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков диаметром 15-30мкм, толщиной 3-15 мкм. Размер зерна в покрытии, полученным высокоскоростным газопламенным напылением в защитной среде (среда аргона) составляет 60 ÷ 97 нм (рис. 16,в).



Рис. 1. Микроструктура подслой Ni – сталь 12Х18Н10Т: а) – ×1000; микроструктура TiNiNb покрытия, полученного высокоскоростным газопламенным напылением в защитной атмосфере: б) - ×5000; в) – ×200 000; рентгенофазовый анализ слоя – г)

Микротвердость TiNiNb - слоя колеблется в пределах H_µ=8,2 ÷10,5 ГПа. Такое повышение микротвердости объясняется тем, что вследствие высоких скоростей соударения частиц с подложкой, высокой скорости их охлаждения и быстрой закалки сплава образуются высокопрочные, метастабильные наноструктуры.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре исходное фазовое состояние слоя TiNiNb, после высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка в защитной атмосфере аргона представляет собой аустенитные B2 фазы с кубической решеткой, мартенситные фазы B19' с моноклинной решеткой, фазы твердого раствора на основе Nb с кубической решеткой, фазы Ti₂Ni с кубической решеткой, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) с кубической решеткой, менее 2%.

Для оценки эксплуатационных свойств покрытия TiNiNb производились испытания поверхностных слоев на износ при сухом трении образца с покрытием о жесткий вращающийся диск на испытательной машине 2070 CMT-1 при скорости вращения диска *и*=0,5 ÷ 2 м/с и давления P=2 ÷ 12 МПа, с регистрацией температуры в зоне контакта. Оценка интенсивности изнашивания производилась на основе обработки экспериментальных данных с помощью прикладного пакета Statistica v10.0 в среде SPSS (рис.2).



Рис. 2. Зависимость интенсивности изнашивания I от давления диска P (слой TiNiNb полученный методом HVOF в защитной атмосфере) – а); зависимость температуры T в зоне трения от давления диска P – б); скорость скольжения диска 0,5м/с -1; 1 м/с -2; 1,5 м/с -3; 2 м/с -4

В результате экспериментов, наблюдается рост интенсивности изнашивания при увеличении скорости скольжения и давления диска. Различие в интенсивностях изнашивания для скорости скольжения менее 1 м/с и давления диска менее 7 МПа небольшое (рис.2а, кривая 1 и 2), а кинетика износа аналогична изменению интенсивности изнашивания во времени при малых скоростях скольжения и давлениях диска. Большие значения давлений и скоростей скольжения диска приводят к дисбалансу процесса трения в первые промежутки времени 5-15 минут и высокому износу (рис.2а, кривая 3 и 4). Самое большое влияние на интенсивность изнашивания оказывает скорость скольжения диска. При скорости скольжения диска в интервале от 1 до 1,5 м/с, нарушается процесс устойчивого процесса изнашивания. Из рис.4а, следует, что нет четкого раздела между периодом приработки, устойчивого и неустойчивого трения.

Температура в зоне трения «диск-образец» оказывает существенное влияние (рис.26). При увеличении

давления и скорости скольжения диска происходит рост температуры в зоне трения (рис.26, кривая 1-4). Для поверхностно-модифицированного слоя TiNiNb, рост температуры не оказывает существенного влияния на изменение фазового состав и структуры. Повышение температуры при трении не оказывает влияния на изменение механических и функциональных свойств, так как температуры мартенситных превращений находятся в зоне отрицательных температур. В результате проведенных испытаний, износостойкость стали 12X18H10T, поверхностно-модифицированной сплавом с эффектом памяти формы TiNiNb, увеличилась в 1,5÷2 раза. Повышение износостойкости объясняется наноструктурным состоянием TiNiNb (размер зерна 60-97 нм).

После высокоскоростного газопламенного напыления в защитной атмосфере была произведена термомеханическая обработка полученного слоя (толщиной 1мм) TiNiNb. Термомеханическая обработка включала отжиг при температурах 600-800°С и поверхностное пластическое деформирование (для задания величины наведенной деформации). В слое TiNiNb после термической обработки и поверхностного пластического деформирования наблюдается следующая последовательность мартенситных превращений, В2↔В19'. На рис. За представлены калориметрические кривые слоя TiNiNb, после термомеханической обработки. В результате калориметрических исследований установлены температуры мартенситных превращених превращений в слое TiNiNb: M_f = -86,4°C, M_s = -47,2°C, A_s = -23,3°C, A_f = 24,1°C.



Рис.3. Калориметрические кривые поверхностно-модифицированных слоев TiNiNb, после полного цикла обработки отжиг + поверхностное пластическое деформирование – а); зависимость величины обратимой деформации є₀ от наведенной деформации єн: отжиг 600°С – б), 800°С -в)

Наибольшая величина обратимой деформации для слоя TiNiNb равна 0,9-0,93% (рис. 36,в), достигается в интервале отжигов 600-800°C.

Заключение. На основе анализа экспериментальных данных определены оптимальные режимы технологического процесса поверхностного модифицирования сплавом TiNiNb стали 12X18H10T при использовании высокоскоростного газопламенного напыления в защитной атмосфере. Получаемые слои имеют структуру B2 фазы с кубической решеткой, мартенситные фазы B19' с моноклинной решеткой, фазы твердого раствора на основе Nb с кубической решеткой, фазы Ti₂Ni с кубической решеткой, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO). За счет промежуточного подслоя никеля и предварительных технологических операций подготовки поверхности и механоактивации обеспечивается прочное сцепление. Установлены управляющие параметры обработки, контролирующие структурное состояние материала на этапе получения поверхностно-модифицированного слоя. Испытания стали 12X18H10T с слоем TiNiNb в условиях сухого трения, при котором наблюдается значительное повышение температуры, подтвердили эффект повышения износостойкости в 1,5-2 раза, что объясняется наноструктурным состояние клоя. Определены температуры мартенситных превращений (M_f = -86,4°C, M_s = -47,2°C, A_s = -23,3°C, A_f = 24,1°C) и величина обратимой деформации (0,9-0,93%) для слоя TiNiNb после термомеханической обработки.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 15-19-00202 и гранта Президента МК-5445.2016.8.

ПОЛУЧЕНИЕ SIC-КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНА

PREPARATION OF SIC-COMPOSITE REINFORCED BY MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES WITH A SINTERING ADDITIVE BASED ON AN ORGANOMAGNESIUMOXANEYTTRIUMOXANEALUMOXANE

Рюмина А.А. ^{1,2}, Кривцова Н.С.¹, Щербакова Г.И. ¹, Файков П.П. ²

Riumina AA.¹², Krivtsova N.S.¹, Shcherbakova G.I.¹, Faikov P.P.²

1 - Россия, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений» (ГНИИХТЭОС)

2 - Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

E-mail: annarumina@icloud.com

Получены SiC-композиты с добавлением спекающей добавки на основе органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксана определенного состава и различными концентрациями многослойных углеродных нанотрубок. Полученные композиционные материалы обладают повышенной трещиностойкостью и прочностью.

The SiC-composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes with a sintering additive based organomagnesiumoxaneyttriumoxanealumoxane were prepared. The obtained composite materials have a high fracture toughness and flexural strength.

Керамика на основе карбида кремния обладает значительной <u>механической</u> прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500 °C. Благодаря именно этим качествам, материалы на основе SiC перспективны для использования в различных областях таких, как аэрокосмическая техника, двигателестроение, изготовление легкой брони и т.д.

Добавление к керамическому материалу многослойных углеродных нанотрубкок, в качестве армирующего компонента, приводит к увеличению значения коэффициента трещиностойкости и прочности.

Для получения плотной структуры SiC-композита вводятся спекающие добавки, которые при спекании образуют жидкую фазу. Наиболее перспективной является добавка состава xAl₂O₃-yY₂O₃-zMgO, которую получают либо сплавлением оксидов, либо золь-гель методом.

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха растворимые в органических растворителях керамообразующие органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксаны- прекурсоры оксидной керамики состава xAl₂O₃-yY₂O₃-zMgO [1].

Известно, что эвтектическая композиция MgO (3,66 мас. %) + Y₂O₃ (24,70 мас. %) + Al₂O₃ (71,64 мас. %) с температурой плавления 1775 °C является хорошей спекающей добавкой для SiC- керамики [2]. Был синтезирован органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксан с заданным мольным соотношением Al:Mg и Al:Y взаимодействием хелатированных алкоксиалюмоксанов с ацетилацетонатом иттрия гидратом и ацетилацетонатом магния в ацетоуксусном эфире.

Исследованы синтезированный олигомер и термообработанный образец при 600 °С современными физико-химическими методами: ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷AL, ИК- спектроскопия, СЭМ, ТГА, РФА и элементный анализ.

По результатам СЭМ (рис. 1) выявлено, что размер частиц получившейся спекающей добавки составляет приблизительно 200 нм.



Рис. 1 – Результаты СЭМ с ЭДС олигомера после пиролиза при 600 °С

Пресс-порошки из SiC, многослойных углеродных нанотрубок и спекающей добавки (синтезированный олигомер после пиролиза при 600 °C) спекались методом искрового плазменного спекания на установке HP D 25 (FCT Systeme, Germany) при температуре около 2200 °C со скоростью нагрева 450 °C/мин под давлением 19-22 кН. В результате полученные образцы представляли собой диски темно-серого цвета диаметром 20 мм и толщиной 5 мм.

Материал	Цагрузка	Murnothentocti	Коэффициент	Предел	
	пагрузка,	ГПо	трещиностойкости,	прочности,	
	ľ	111a	M∏a/m²	МПа	
SiC+0,5%AlYMg	300	30,3	4,84	221	
SiC+1%CNT+0,5%	300	35,4	5,12	185	
AIYMg					
SiC+6%CNT+0,5%	300	33,8	5,75	288	
AlYMg			,		
SiC+10%CNT+0,5%	300	31.9	6.24	327	
AlYMg	500	51,7	0,24		

Таблица 1. Средние значения механических свойств образцов

Физико-механические испытания показали, что среднее значение микротвердости материала на основе карбида кремния с многослойными углеродными нанотрубками составляет 32,85 ГПа (табл. 1). Установлено, что предел прочности и коэффициент трещиностойкости образца №4 превышает соответствующие свойства чистого карбида кремния почти в 2 раза. При введении многослойных углеродных нанотрубок в количестве 6 и 10 % возрастает прочность при изгибе.

Работа проведена при поддержке РФФИ проект 17-03-00331 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- [1] Пат. № 2615147 С1. Способ получения органомагнийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Г.И. Щербакова, Н.С. Кривцова, Н.Б. Кутинова, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко – заявлено 10.03.2016; опубл. 04.04.2017.
- [2] Пат. № 2455262. Растворный способ получения карбидкремниевой шихты с оксидным активатором спекания и способ получения керамики на ее основе/ Кожевников О.А., Вихман С.В., Орданьян С.С., Чупов В.Д. / от 16.06.2010 г

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА УПРОЧНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ ОКИСЛЕННЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ ШУНГИТОМ

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF STRENGTHENING OF ELASTOMERIC COMPOSITES WITH OXIDIZED NANO-SIZED SCHUNGITE

Семенов П.Е., Корнев Ю.В., Гуськов Д.В.

Semenov P.E., Kornev Yu.V., Guskov D.V.

Россия, ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук (ИПРИМ РАН) pavelsemenov401@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Наибольший вклад в формирование эксплуатационных и механических свойств эластомерных композитов вносят активные (упрочняющие) наполнители. В настоящее время получение новых типов упрочняющих наполнителей имеет важное значение.

Интерес с целью получения упрочняющих наполнителей для эластомерных композитов представляет природный композиционный материал шунгит. Шунгит – порода, состоящая из силикатных частиц (60 %) и аморфного шунгитового углерода (30 %) с примесью неорганических веществ, обладает низкой стоимостью и экологической безопасностью.

Целью данной работы является исследование влияния окисления поверхности шунгита пероксидом водорода на комплекс механических свойств эластомерных композитов, где шунгит применяется в качестве основного наполнителя.

ABSTRACT

The greatest contribution to the formation of operational and mechanical properties of elastomeric composites is made by active (strengthening) fillers. At present, obtaining new types of reinforcing fillers is of great importance.

Interest in order to obtain reinforcing fillers for elastomeric composites is the natural composite material shungite. Shungite - a rock composed of silicate particles (60%) and amorphous shungite carbon (30%) with an admixture of inorganic substances, has low cost and ecological safety.

The aim of this work is to study the effect of the oxidation of the shungite surface by hydrogen peroxide on the complex of mechanical properties of elastomeric composites, where shungite is used as the main filler.

Наибольший вклад в формирование эксплаутационных свойств эластомерных композитов/материалов вносят активные (упрочняющие) наполнители [1]. При этом, эффект упрочнения эластомерных материалов связан с существенным увеличением динамических/статических модулей упругости, прочности материала, его износостойкости и др. В настоящее время при создании эластомерных композитов существенное внимание уделяется вопросам экологии и экономики их производства. В связи с этим, важное значение имеет получение новых типов активных наполнителей [2], направленных на улучшение экономических и экологических

показателей при производстве, а также обеспечение высоких эксплуатационных характеристик эластомерных композитов.

Определённый интерес для химической/физической обработки с целью получения активных и полуактивных наполнителей для эластомерных материалов представляет природный композиционный материал шунгит. Шунгит – минеральное вещество, состоящее из силикатных частиц (60 %) и фуллереноподобного шунгитового углерода (30 %) с примесью неорганических веществ, обладающий низкой стоимостью и экологической безопасностью. В настоящее время микродисперсный (0 – 5 мкм) шунгит применяется как неусиливающий напонитель эластомерных материалов, как правило, в качестве добавки (5 – 20 м. ч.) в стандартные рецептуры. Однако, интересно также исследовать возможности применения шунгита различной степени измельчения в качестве основного наполнителя эластомерных материалов.

Целью данной работы является исследование влияния окисления поверхности шунгита пероксидом водорода на комплекс механических свойств эластомерных композитов, где шунгит применяется в качестве основного наполнителя.

Поверхность шунгита окисляли по следующей методике:

Микро- и нанодисперсный шунгит смешивали с перманганатом калия, бихроматом калия и нитратом калия и помещали в сильнокислую среду (H₂SO₄). По окончании окисления смесь отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и доокисляли перекисью водорода или уксусной кислотой. Далее сухой остаток, получившийся в ходе фильтрования, высушивали над прокаленным хлоридом кальция в термостате, а затем при нормальных условиях.

После окисления поверхности шунгита предложенным методом отмечается существенное уменьшение pH его водной суспензии с 5,4 до 3,5. Предполагается, что в ходе процесса окисления шунгита на его поверхности образуются новые функциональные кислородосодержащие группы, которые в перспективе должны способствовать повышению эффективности применяемых модификаторов поверхности, и, в конечном итоге, улучшить взаимодействие наполнителя с эластомерной матрицей. В ходе окисления нанодисперсного шунгита лучшие показатели были получены в случае применения окисления уксусной кислотой и перекисью водорода.

Предложенный метод окисления шунгита оказывает заметное влияние на комплекс свойств эластомерных композитов. Отмечается замедление скорости вулканизации, некоторое уменьшение максимального крутящего момента при определении кинетики вулканизации. Для эластомерных композитов отмечается некоторое увеличение модуля упругости, увеличение относительного удлинения при разрыве. При этом возрастает прочность композитов в сравнении с исходными образцами, где шунгит применялся без окисления поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол_а_мос № 15-38-70040

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Yu. V. Kornev, O.V. Boiko, D.V. Guskov, N.A Semenov. Experimental investigation of the reinforcing effect of organosilane-modified nanodispersed mineral shungite in elastomeric composites// Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal, 2016. -3 (7): - p. 189-200
- Vilmin F., Bottero I., Travert A., Malicki N., Gaboriaud F., Trivella A. and Thibault-Starzyk F. Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study// The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118 (8), pp. 4056–4071.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ NA2TI307/С ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NA2TI307/C ANODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES

¹Синенко Г.Д., ²Стенина И.А.

¹Sinenko G.D., ²Stenina I.A.

1 - Российская Федерация, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

2 - Российская Федерация, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

grigorisin@gmail.com

Композиционные материалы на основе титаната натрия Na₂Ti₃O₇ с углеродом синтезированы твердофазным и золь-гель методами, а также путем механического смешения с сажей. Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термогравиметрии, импедансной и KP-спектроскопии. Проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что формирование композитов Na₂Ti₃O₇/C как методом in situ, так и путем механического смешения с углеродным материалом существенно повышает электрохимическую емкость образцов. При этом наиболее высокой электрохимической емкостью характеризуются композиты, полученные по методу Печини.

Na₂Ti₃O₇/C composites have been synthesized using solid-state and sol-gel methods as well as by mechanical mixing with carbon black. Prepared materials have been characterized by X-ray powder diffraction analysis, electron microscopy, termogravimetry, Raman spectroscopy and impedance spectroscopy. Their electrochemical testing has been performed. It is shown that Na₂Ti₃O₇/C composites formation in situ and by mechanical mixing with a carbon material results in the electrochemical capacity increase. The composites obtained by the Pechini method show the highest electrochemical capacity.

Литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение в качестве источников энергии в электромобилях, бытовой технике и портативной электронной аппаратуре. Однако по причине ограниченности запасов лития в земной коре и неравномерности их распределения активно ведутся работы по разработке материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Отсутствие подходящего анодного материала является одной из проблем, препятствующих широкому распространению последних. Интеркаляция ионов натрия в графит, широко использующийся в качестве анода литий-ионных аккумуляторов осложнена. В связи с этим становится актуальным поиск альтернативных анодных материалов, среди которых особый интерес представляют титансодержащие соединения ввиду своей химической стабильности, невысокой стоимости и легкости утилизации, в частности титанат натрия Na₂Ti₃O₇. Основными проблемами в его использовании являются высокое значение необратимой емкости, деградация материала в процессе циклирования и неудовлетворительные кинетические характеристики, обусловленные низкой электронной и ионной проводимостью Na₂Ti₃O₇.

Распространенным методом улучшения электрохимических характеристик электродных материалов в литий-ионных аккумуляторах является формирование композитов с углеродом. Аналогичный подход представляет интерес и в случае анодов на основе Na₂Ti₃O₇ для натрий-ионных аккумуляторов. Целью данной работы являлся поиск эффективного и доступного метода синтеза композитов Na₂Ti₃O₇/C, а также сравнение электрохимических свойств композиционных материалов, получаемых методом in situ и путем механического смешения Na₂Ti₃O₇ с углеродом.

Для получения композиционных материалов Na₂Ti₃O₇/С использовали золь-гель (методика Печини) и твердофазный методы синтеза. Индивидуальный титанат натрия получали путем отжига прекурсоров на воздухе при 800°С, в то время как для синтеза Na₂Ti₃O₇/С методом in situ отжиг проводили в инертной атмосфере. Композиционные материалы Na₂Ti₃O₇/C были также получены путем механического смешения титаната натрия с 10% сажи (по массе). Согласно данным рентгенофазового анализа однофазные образцы были получены только в случае золь-гель метода, в то время как при твердофазном методе синтеза полученные материалы содержали примесь Na₂Ti₆O₁₃. Увеличение времени и/или температуры отжига не привело к получению однофазного продукта.

По данным КР-спектроскопии углеродное покрытие в композитах, полученных по методу Печини, характеризуется несколько большей долей углерода в sp²-гибридизации. Электронная проводимость композитов Na₂Ti₃O₇/C, полученных по твердофазному методу и по методике Печини, составила соответственно 3·10⁻⁴ и 6·10⁻⁴ См/см, что согласуется с данными КР-спектроскопии. Полученные экстраполяцией величины проводимости при 25°C для образцов Na₂Ti₃O₇, синтезированных по твердофазному и золь-гель методам, близки и составляют 2,3·10⁻¹³ и 2,1·10⁻¹³ См/см соответственно. Величина энергии активации проводимости для обоих образцов составляет 90±1 кДж/моль.

Формирование композитов Na₂Ti₃O₇/C как методом in situ, так и путем механического смешения с углеродным материалом во всех случаях приводит к улучшению электрохимических свойств. При этом наибольший эффект достигается при синтезе углеродного покрытия методом in situ, поскольку данный способ позволяет помимо увеличения электронной проводимости композиционных материалов ограничить рост частиц активного материала. Так, при плотности тока 18 мА/г обратимая разрядная емкость и эффективность циклирования образцов, полученных по методу Печини, составляют 113 мА·ч/г и 92% соответственно, что значительно превышает соответствующие характеристики для исходного титаната натрия (50 мА·ч/г и 86%).

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ

DEVELOPING HIGH-EFFECTIVE POLYURETHANE-EPOXY COMPOSITIONS FOR ADHESIVE INSTALLATION OF METALLS AND CERAMICS

Слободинюк А.И., Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю.

Slobodinyuk A.I., Strelnikov V.N., Senichev V.Yu.

Россия, Институт технической химии УрО РАН—филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, lewaizpermi@rambler.ru

Представлены результаты исследований ряда полиуретанэпоксидных композиций, позиционируемых в качестве конструкционных клеев, работающих в особенно тяжелых условиях эксплуатации. Определены границы оптимальных соотношений между базовыми компонентами и функциональными добавками. Получены практические результаты, подтверждающие перспективность выбранного направления

Results of investigations of some polyurethane-epoxide compositions considered as construction adhesives were presented. Borders of an area of optimal ratios between base components and functional additives were estimated. Practical results confirmed perspectives of the chosen development direction.

Конструкционные клеи на эпоксидной основе нашли широкое применение в области строительства и промышленности. Особенно важное применение они имеют для ремонта дорогостоящих машин и конструкций, находящихся в отдаленных районах, или морских судов. Однако, в области низких температур, применение таких материалов может приводить к отрицательным результатам ввиду низкой морозостойкости.

В представленной работе даны результаты разработки серии полиуретанэпоксидных клеев, содержащих компоненты, обеспечивающие введение в состав полимерной цепи фрагментов с повышенной сегментальной подвижностью. Резкое снижение температуры стеклования отвержденного материала обеспечивает исследованным клеям не только повышенную морозостойкость и значительно более высокую устойчивость к знакопеременным нагрузкам, в том числе вибрационным.

Известно, что обычно для схожих целей в состав эпоксидных композиций вводятся пластификаторы, которые достаточно эффективны в снижении температуры стеклования. Однако, как показали результаты экспериментов, было подтверждено, что только пластификацией невозможно добиться создания морозостойких композиций с высокими механическими характеристиками. В настоящей работе использование компонентов, чьи структурные фрагменты встраиваются непосредственно в полимерную цепь, позволило не только снизить температуру стеклования более чем на 40оС, но и добиться высоких деформационно-прочностных свойств: прочность на разрыв (ор) 15 МПа, предельная деформация при разрыве не менее 10%, прочность адгезии на отрыв соединения сталь 3/ керамика не менее 10 МПа.



Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные материалы для использования не только в районах Крайнего Севера, но и для всех потребителей, для которых остро стоит вопрос надежности клеевых соединений в тяжелых условиях эксплуатации (на фото футеровка приводного барабана керамическими пластинками).

Номер	σ _p , МПа	ε _p , %	σ _{отр} , ΜΠа	T_g^{s} , °C
композиции				
1	8,5	420	6,1	-72
2	14,0	220	8,2	-71
3	16,5	167	10,4	-71

СИНТЕЗ ПОЛИМОЧЕВИННЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК SYNTHESIS OF POLYUREA THICKENERS FOR PERSPECTIVE GREASES

Слободинюк А.И., Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю., Вальцифер В.А.

Slobodinyuk A.I., Strelnikov V.N., Senichev V.Yu., Valtsifer V.A.

Россия, Институт технической химии УрО РАН—филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, lewaizpermi@rambler.ru

Представлены результаты работ по синтезу полимочевин различного химического строения в различных углеводородных средах. Установлена связь между реологическими свойствами систем полимочевина-углеводородная жидкость и строением цепи полимочевин. Изучено влияние на синтез параметров жидкой среды.

Results of investigations in the field of synthesis of polyurea with various chemical structure were presented . The relationship between rheological properties of "polyurea-carbohydrogen liquid" systems and chain structure of polyureas was determined. The effect of liquid media parameters on the synthesis was investigated.

Полимочевины различного химического строения часто используются в качестве загустителей консистентных смазок, широко применяемых в различных отраслях техники и промышленности. В отличие от аналогичных смазок, загущаемых солями жирных кислот, полимочевинные смазки отличаются повышенной стойкостью к окислению при работе на высоких температурах. В рамках представленной работы было изучено влияние соотношений и структуры аминов (NH₂–R¹–NH₂) и диизоцианатов (NCO–R²–NCO) на термические и реологические свойства систем полимочевина-углеводородная жидкость.

$$\mathbf{R}^{3} \underbrace{\mathbf{N}\mathbf{H} - \mathbf{R}^{1} - \mathbf{N}\mathbf{H} - \mathbf{C} - \mathbf{N}\mathbf{H} - \mathbf{R}^{2} - \mathbf{N}\mathbf{H} - \mathbf{C}}_{\mathbf{O}} \underbrace{\mathbf{H}}_{\mathbf{O}} \mathbf{R}^{3}$$

Проведение синтеза в среде различных жидкостей углеводородного типа позволило сделать вывод об особенностях влияния среды на свойства конечных продуктов. По результатам исследования был сделан вывод о наиболее перспективном строении получаемых в синтезе полимочевин.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ ИОНОТРАНСПОРТНОЙ МЕМБРАНЫ НА ПОРИСТОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

THE OBTAINING AND PROPERTIES OF COMPOSITE ION-TRANSPORT MEMBRANE, COATED ON POROUS CERAMIC SUPPORT

Соловьева А.А., Кульбакин И.В.

Soloveva A.A., Kulbakin I.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) annettesoloofficial@gmail.com, ivkulbakin@mail.ru

Синтезирована и охарактеризована асимметричная кислородопроницаемая мембрана, состоящая из тонкопленочного плотного композита на основе Co₃O₄ – 36 мас.% Bi₂O₃ и пористой керамической подложки из Co₂SiO₄. Отработана методика получения пористой керамики на основе силиката кобальта, изучены ее микроструктура, газопроницаемость и механические свойства в зависимости от значения открытой пористости. Шликерным литьем с допрессовкой осуществлено нанесение Co₃O₄ – 36 мас.% Bi₂O₃ на поверхность Co₂SiO₄, подобраны оптимальные условия нанесения шликера и дальнейшего обжига сырца. Изучены транспортные свойства асимметричной мембраны, установлены кинетические особенности массопереноса кислорода, оценена характеристическая толщина мембраны. Предложены и обсуждены меры по предотвращению высокотемпературной ползучести расплавно-оксидных ионотраспортных мембран, перспективных для получения чистого кислорода из воздуха.

The asymmetric oxygen-permeable membrane, consisting of a thin-film dense composite based on $Co_3O_4 - 36$ wt.% Bi_2O_3 , and of a porous ceramic substrate of Co_2SiO_4 , was synthesized and characterized. The ways of obtaining porous ceramics based on cobalt silicate are worked out, while its microstructure, gas permeability and mechanical properties have been studied depending on the value of the open porosity. Slip-casting with post-pressing was used to cover the $Co_3O_4 - 36$ wt.% Bi_2O_3 - based film on the surface of porous support of Co_2SiO_4 , so

the optimal conditions for making the coating and for its followed sintering were selected. The transport properties of the asymmetric membrane have been studied, the kinetic features of oxygen transport have been established, and the characteristic thickness of the membrane has been estimated. The methods to prevent the hightemperature creep of ion transport membranes based on solid and molten oxides, which are promising for obtaining of pure oxygen from air, are proposed and discussed.

Одной из актуальных задач современного мембранного материаловедения является получение высокочистого кислорода, необходимого для нужд наноэлектроники, медицины и фармацевтики. Для ее решения используют неорганические кислородотранспортные мембраны со смешанной проводимостью, функционирующие при температуре выше 850 °C. Несмотря на многолетний поиск исследователей, попрежнему остается актуальным вопрос создания мембранного материала, эксплуатируемого в средней области температур и имеющего стабильные транспортные характеристики в течение 40000 часов службы [1]. Очевидно, что необходимы оригинальные технологические решения, предусматривающие как снижение рабочих температур устройств до 500-850 °C при сохранении показателей высокотемпературных систем, так и разработку более совершенных материалов мембран, демонстрирующих высокую селективность процесса концентрирования кислорода [2].

В последнее время активно развивается направление, связанное с разработкой композиционных мембранных материалов типа «твердый оксид – расплав», обладающих высокой смешанной кислород-ионноэлектронной проводимостью в средней области температур ниже 850 °C [3]. Неоспоримым преимуществом таких мембран является высокая селективность процесса концентрирования кислорода: благодаря наличию смачивающей расплавленной манжеты по границам зерен твердого скелета и формированию так называемой «жидкоканальной зернограничной структуры» принципиально возможно получать продукт высокой чистоты [4]. Как правило, в таких композитах твердый компонент обладает электронной проводимостью, в то время как расплав – преимущественно кислород-ионной. Так, мембранный материал вышеуказанного типа на основе Со₃О₄ – 36 мас.% Ві₂О₃ при 790-850 °С показал высокий коэффициент проницаемости при рекордной селективности кислорода по отношению к азоту (>100000) [5]. Кроме того, было установлено, что перенос кислорода через данный мембранный материал толщиной 1,5-3,3 мм осуществлялся в диффузионном режиме и удовлетворял модели массопереноса Вагнера (переносимый поток обратно пропорционален толщине). Есть все основания полагать, что этот композит в перспективе может заменить не лишенные различных проблем высокотемпературные мембранные материалы, используемые в сепараторах и генераторах высокочистого кислорода. Однако, для практического применения такого материала и увеличения его производительности необходимо минимизировать рабочую толшину, что возможно осушествить путем создания тонкопленочной расплавно-оксидной мембраны на пористой керамической подложке. Необходимо понимать, что в данном случае тонкопленочная ионотранспортная мембрана должна обладать высокой смешанной кислород-ионноэлектронной проводимостью и обеспечивать совместный ускоренный транспорт носителей заряда, а пористая подложка должна работать как высокопроизводительная трековая мембранная система, осуществляющая беспрепятственный отвод пермеата - чистого кислорода. При разработке системы «пористая подложка/плотная ионотранспортная мембрана» важна химическая и термическая совместимость материала мембраны с данной подложкой, ее микроструктура (требуемая архитектура и иерархия пор) и приемлемые механические свойства, а также стабильность в условиях эксплуатации, в связи с этим, разработка материала конкретной подложки должна учитывать эти необходимые аспекты.

В настоящей работе в качестве материала пористой подложки был выбран Co₂SiO₄ со структурой оливина, который химически и термически совместим с расплавно-оксидной мембраной на основе Co₃O₄ – 36 мас.% Bi₂O₃. Проведен поиск оптимальной методики получения фазы Co₂SiO₄, а также пористой керамики на ее основе при варьировании скорости нагрева, температуры и времени обжига, доли вводимого

632

порообразователя (графита). Изучены механические свойства (микротвердость по Виккерсу и предел прочности при трехточечном изгибе) полученной керамики, исследована микроструктура, открытая и закрытая пористость образцов. Показано влияние пористости на механико-прочностные свойства, предложены способы улучшения механических характеристик. На основании сделанных выводов изготовлена пористая мембрана с открытой пористостью 45% и изучена ее газопроницаемость. Осуществлено нанесение шликера на основе Co₃O₄ – Bi₂O₃ на поверхность пористой керамической подложки из Co₂SiO₄ при варьировании связующего (вазелиновое масло, глицерин, 5%-й водный поливиниловый спирт, олеиновая кислота), скорости и времени его выгорания. Проведены газохроматографические испытания проницаемости по кислороду при 790-850 °С тонкопленочной расплавно-оксидной мембраны на пористой керамической подложке. Показано, что при толщине мембраны 0,4 мм перенос кислорода осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме И подчиняется модели Бургграфа-Боувмистера. Оценена характеристическая толщина мембраны, составившая от 0,47 мм при 790 °С до 0,37 мм при 850 °С, таким образом, с ростом температуры скорость поверхностно-обменных процессов возрастает.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. Berlin: Springer, 2017. 367 p.
- 2. Belousov V.V. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 273-280.
- 3. Belousov V.V. // Ionics 2016. V. 22. P. 451-469.
- 4. Белоусов В.В. // Успехи химии 2017. Т. 86. № 10. С. 934-950.
- Belousov V.V., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Klimashin A.A. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2016. V. 8. P. 22324-22329.

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭД-20, НАПОЛНЕННЫХ ИСХОДНЫМИ И ВОДО-ОТВЕРЖДЁННЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЯЖУЩИМИ (ГИПСОМ, ЦЕМЕНТОМ И МЕЛОМ). COMPFRFTIVE ANALYSIS OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH INITIAL AND WATER-HARDENED INORGANIC BINDERS (GYPSUM, CEMENT, CHALK).

Старокадомский Д., Сигарёва Н., Мошковская Н.

Starokadomsky D., Sigareova N., Moskovskaya N.

Институт Химии Поверхности им.акад.ААЧуйко, НАН (Отдел Композитов), stard3@i.ua

Работа проведена для выявления различий в структуре и эксплуатационных свойствах эпоксидов с наиболее дешёвыми и доступными наполнителями. Результаты подтвердили ставившиеся в основу работы предположения. А именно, установлено различное влияние исходных и предварительно отверждённых порошков гипса и цемента на прочность и стойкость 50 мас%-наполненного ими полимера. Такие отверждённые порошки как правило дают высшие показатели прочности, чем исходные. Также, структура полимеров различна в случае наполнения исходными и отверждёнными гипсом и цементом.

Выявлено, что введение водоотверждённых и диспергированных гипса и цемента (в отличие от обработанного аналогично мела) даёт композиты более прочные к сжатию

Изменения в прочности и стойкости композитов объяснены появлением фрактально-дендритных структур водотвердеющих наполнителей (которые выявлены микроскопически) после их предварительного смачивания. Это подтверждается почти неизменными свойствами для всех композитов с водоинертным наполнителем сравнения – мелом (исходных и водобработанных).

The work was carried out to reveal differences in the structure and performance of epoxides with the

cheapest and most accessible fillers. The results confirmed the assumptions underlying the work. Namely, a different effect of the initial and pre-cured gypsum and cement powders on the strength and durability of a 50% by weight polymer filled with them was established. Such hardened powders generally give higher strength values than the original ones. Also, the structure of polymers is different in case of filling with initial and cured gypsum and cement.

It was found that the introduction of water-cured and dispersed gypsum and cement (in contrast to the treated similarly to chalk) gives composites stronger to compression Changes in the strength and durability of composites are explained by the appearance of fractal-dendritic structures of water-hardening fillers (which are detected microscopically) after their preliminary wetting. This is confirmed by almost unchanged properties for all composites with water-inert filler of comparison - chalk (initial and water-processed).

Введение неорганических вяжущих в эпоксидную смолу является известным методом получения крепких эпоксидных покрытий для наливных полов, укреплений стен и ремонтных составов /1-5/. Актуально сравнить свойства композитов для неотверждённых и отверждённых гипса и цемента, что позволит сделать выводы о характере самоструктуризации этих наполнителей в эпоксиде. Теоретически, неотверждённые гипс и цемент должны улучшать свойства, зависимые от примесей воды, а отверждённые – усиливать структуризацию композита. В качестве инертного стандарта логично взять мел – кардинально не изменяющий структуры после водосмачивания ив высушивания.

Из рис.1. видно, что неотверждённый и отверждённый цемнт дают несколько различные структуры в смоле. Так, отверждённый показывает более грубую текстуру, что может быть связано с уже имеющимися (ко времени наполнения) кристаллами наполнителя - в отличие от неотверждённого цемента.



Рис.1. Микроизображения композиций (до введения отвердителя) с исходным и водоотверждённым цементом. Увеличение в 100 раз



Рис.2. Микроизображения композиций (до введения отвердителя) с не-водообработанными наполнителями (увеличение в 400 раз).

Интересен рис.2, откуда хорошо заметно изменение структуры композитной массы после наполнения. Причём если мел не привносит каких-либо заметных организованных структур в композицию (кроме обычных уплотнений, рис.2-2), то все взятые гипсы явно дают кристаллические структуры (дендриты, «волчья шерсть» и др., рис.2). А цемент помимо прочих структур вносит также и фрактальные («снежинка» видна на рис.2-6).

Согласно таб.1, введение всех этих наполнителей приводит к существенному (на 10-20%) росту прочности при сжатии, а модуль прочности при изгибе может вырасти даже в 2-3 раза. Мел по сжатию в обоих случаях (исходный и обработанный водой) дал одинаковый результат, что закономерно говорит об отсутствии каких-либо изменений его структуры после водообработки. Наоборот, гипс после отверждения водой

показывает горазд высший показатель как по нагрузке сжатия, так и по модулю. Обратное можно сказать и о цементе, который после отверждения даёт менее прочный композит чем исходный цемент. Это может говорить об активности исходного цемента в композиции (т.е. образовании кристаллов и кластеров), что заметно из микрофотографий рис.1 (на рис.1А и Б заметны кристаллоподобные структуры).

Рост модуля при изгибе показывает только, что отверждённые и исходные наполнители дают разные показатели, но гораздо высшие чем для ненаполненного полимера. Это говорит о структуризации эпоксидной смолы данными наполнителями, при этом гипс способен давать высшие показатели чем мел. Оценочно можно сказать, что неотерждённые гипс и цемент (в отличие от мела) дают намного высшие показатели модуля при изгибе, чем отверждённые.

Таблица 1. Нагрузка разрушения композитов при с	сжатии (в кгс) и модуль Е (кгс\см2).
-------------------------------------------------	---------------------------------------

Образец	н	Мн	Мо	Гн	Го	Цн	Цо
Нагрузка (сжане), вто	510	570	565	560	610	580 ^{ian}	- 510 ⁵⁰⁰
Модуль (с жатие), 10-4 вт с'єм2	1.p.s	1,1	1,1	1,1	1,2		
Модуль (нанб), 10-3 кгс/см2 👘	12,5	22	27	36	21	40	20

Таким образом, введение вяжущих в исходном и водоотверждённом состоянии даёт разные механические показатели и морфологию в наполненном ими композите (как правило высшие чем без наполнения). Наоборот, введение мела чаще всего даёт показатели и морфологию, одинаковые для исходного и водообработанного мела. Это подтверждает предположение о значительном влиянии различной структуризации исходных и водоотверждённых вяжущих в эпоксиполимере.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ MOSI₂-WSI₂-SI₃N₄ SINTERING ACTIVATION ENERGY MOSI₂-WSI₂-SI₃N₄ CERAMIC

Титов Д.Д.¹, Лысенков А.С.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Фролова М.Г., Горшков В.А.² Titov D.D.¹, Lysenkov A.S.¹, Kargin Yu.F.¹, Frolova M.G., Gorshkov VA.² *1 Россия Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2 Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, mitytitov@gmail.com*

На основе дилатометрических исследований процессов усадки керамических композитов порошков твердофазных растворов 70 мас.% MoSi₂ и 30 мас.% WSi₂ (далее (Mo,W)Si₂), полученных CBC методом в ИСМАН РАН, с армирующей добавкой α- Si₃N₄ от 1 до 15 мас.% рассчитана энергия активации процесса начала спекания. На дилатометре фирмы Netzsch проведено спекание до 1800°C в среде Ar со скоростью нагрева 5, 10, 12 и 15 °C/мин. Основываясь на дифференциальном методе кинетического анализа (метод Фридмана) рассчитана энергия активации процесса спекания двухкомпонентной системы (Mo,W)Si₂+xSi₃N₄. Показана двухстадийность процесса спекания и зависимость энергии активации от содержания Si₃N₄.

The activation energy of sintering process was calculated based on dilatometric studies of shrinkage processes (Mo,W)Si₂ + Si₃N₄ composite ceramic. (Mo,W)Si₂ powders was obtained by solid-phase solutions of 70 wt% MoSi₂ and 30 wt% WSi₂ by SHS in the ISANAN RAS. The concentration rate Si₃N₄ was from 1 to 15 wt.%. The sintering was carried out to 1800°C in an Ar atmosphere with a heating rate of 5, 10, 12 and 15°C/min on the Netzsch dilatometer (German). Based on the differential kinetic analysis method (Friedman's method), the sintering process activation energy of (Mo,W)Si₂+xSi₃N₄ is calculated. The two-stage sintering process and the dependence of the activation energy on the Si₃N₄ content was shown.

Начиная с самых ранних исследований процессов спекания за последние 50 лет было разработано много моделей, чтобы связать скорость спекания с характеристиками частиц, плотностью, атмосферой и температурой спекания. Определение кинетических параметров необходимо для предсказания развития процесса термического старения: при какой температуре и как долго данное вещество можно использовать без ухудшения его свойств. Компьютерная обработка данных позволяет моделировать и предсказывать даже перекрывающиеся многостадийные процессы. Существуют три основные модификации изоконверсионного метода:

дифференциальный (Фридман) (Friedman) [1];

интегральный (Флин-Озава-Уолл) (Flynn-Ozawa-Wall) [2-3];

усовершенствованный интегральный, основанный на нелинейных процедурах (Вязовкин) (Vyazovkin) [4].

Метод Фридмана определения кинетических параметров основан на так называемом изоконверсионном принципе, заключающемся в том, что скорость реакции при постоянной степени превращения α является только функцией температуры. Этот метод позволяет найти энергию активации (E) (или зависимость E от α) без знания точной формы зависимости f(α).

В предыдущей работе [5-6] было показано, что композиты на основе дисилицида молибдена с 30 и 50 мас.% WSi₂ характеризуются уменьшением пористости и повышением предела прочности на изгиб. В работе [5] было подробно изучено влияние содержания дисилицида вольфрама в системе MoSi₂ - WSi₂ на свойства керамических образцов Mo_xW_{1-x}Si₂, (где х варьировался от 1 до 0,3). Установлено, что при твердофазном спекании механических смесей компонентов при 1650-1800°C в течение 30 минут полного взаимодействия между дисилицидами молибдена и вольфрама с образованием твердого раствора не происходит. Керамические образцы, спеченные из порошка измельченного литого твёрдого раствора Mo_{0,7}W_{0,3}Si₂, полученного в CBC-реакторе, обладают большей прочностью и низкой пористостью.

В данной работе были проведены дилатометрические исследования кривой усадки образцов на основе литого твердого раствора Mo_{0.7}W_{0.3}Si₂ в зависимости от содержания в композите армирующей добавки α- Si₃N₄. Съемку проводили до температуры 1800°C со скоростью 5, 10, 12 и 15°C/мин. На рис. 1 приведен пример такой кривой усадки для композита Mo_{0.7}W_{0.3}Si₂ + 1 и 15 мас.% Si₃N₄от температуры спекания при разной скорости нагрева.



Рис. 1. Кривая непрерывной усадки композита Mo_{0.7}W_{0.3}Si₂ + 1 и 15 мас.% Si₃N₄ скорость съемки 5, 10, 12 и 15 °С/мин

В предыдущей работе [8-9] было показано, что с увеличением концентрации добавки Si₃N₄ происходит

сдвиг точки начала спекания композита с 1150°С до 1697°С (соответсвенно, при 1 и 15 мас.% Si₃N₄), а усадка композита меняется от 6,75% до 20,21% (соответсвенно, при 1 и 15 мас.% Si₃N₄). Теперь рассмотрим как изменяется график зависимости ln -(dL/dt)/(%/мин) по методу Фридмана (рис. 2). Поведение кривых для композита, содержащего 1 мас.% Si₃N₄, имеет экстремальный вид, что соответствует одностадийному процессу спекания, с увеличением содержания ход кривой усложняется и появляется несколько перегибов, для образца с содержанием 15 мас.% Si₃N₄два перегиба на графике Фридмана наиболее явно видны, что объясняется двухстадийностью процесса.

В работе были рассчитана энергия активации для каждого из композитов. Показано, что с увеличением добавки нитрида кремния энергия активации процесса спекания сначала снижается для композита с 2,5 мас.% Si₃N₄, затем возрастает до начального уровня и составляет в среднем 350 кДж. Все значения энергии активации приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Энергия активации процесса спекания композита Mo_{0,7}W_{0,3}Si₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 15 мас.% Si₃N₄

	1 мас.% Si ₃ N ₄	2,5 мас.% Si ₃ N4	5 мас.% Si ₃ N4	10 мас.% Si ₃ N ₄	15 мас.% Si ₃ N ₄
Еа, кДж	396	-30	82	319	344



Рис. 2. График Фридмана зависимость In -(dL/dt)/(1/мин) от 1000/Т для композитов Mo_{0.7}W_{0.3}Si₂ + 1; 5; 10 и 15 мас.% Si₃N₄

Заключение

- 1) Проведено исследование процесса спекания с различной скоростью съемки от 5 до 15°С/мин.
- 2) Показано, что при низком содержании добавки процесс спекания имеет одностадийный вид, при 15 мас.% Si₃N₄, наблюдается двухстадийное спекание
 - 3) Рассчитана энергия активации процесса спекания композита.

ссылки

- Burnham, A. Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods / A. Burnham // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. – 355. – P. 165–170.
- 2. Roduit, B. Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project numerical techniques and kinetics of solid state processes / B.Roduit // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 355. P. 171–177.
- Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers / C. Liu [et al.] // Polymer Degradation and Stability. - 2003. – Vol. 81. – P. 197–205.
- 4. Characteristics of catalytic pyrolysis of polystyrene / Y Kang [et al.] // Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry. 2004. Vol. 15, N 2. P. 188–198.
- 5. D.D. Titov, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, N.A. Popova and V.A. Gorshkov. Influence of WSi2 Content and Addition of Magnesium Alumosilicates on Oxidation and Strength Propertius of MoSi2-WSi2 Composites, J. Inorg. Mat: App. Res. V 4, № 1, (2013), p. 66-70.
- 6. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Попова Н.А. Взаимодействие в системе MoSi2-WSi2 и влияние оксидных добавок на окисление. IX Международное Курнаковское совещание по физико- химическому анализу, 5. Мая 2010 по 9 мая 2010, г. Пермь: Издательство ПГУ, 2010, стр. 248.
- 7. Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang. Fabrication and wear characteristics of MoSi2
- Titov D.D., Akhrapov A.Yu., Lysenkov A.S., Kargin Yu.F., Gorshkov V.A., Baikin A.S. «IN-SITU SINTERING STUDY OF MoSi₂-Si₃N₄ CERAMIC» // Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Сочи. 1-4 июня 2016 г. / Сборник материалов. - М: Интерконтактнаука, 2016 г., с. 25-26.
- 9. Титов Д.Д. «ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ MoSi₂-WSi₂-Si₃N₄» // Сборник материалов, XIII Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов, «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2016) стр. 178-179

РАЗРАБОТКА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОТЭ

Тюрнина Н.Г.¹, Тюрнина З.Г.¹, Матвеев Д.В.², Колотыгин В.А.²

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена

Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов

им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова д. 2

2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской

академии наук (ИФТТ РАН)

142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2

e-mail: turnina.ng@icsras.ru

С целью разработки стеклообразных герметизирующих материалов для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) было синтезировано два состава стекла на основе системы BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂. Исследуемые составы стекол были проанализированы с помощью методов ДСК, РФА, определены значения

ТКЛР. Стекло 2 является наиболее подходящим для применения в сборках среднетемпературных ТОТЭ.

Two glass compositions based on the BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ system were synthesized with the aim of developing vitreous sealing materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). The investigated glass compositions were analyzed using DSC and XRD methods also the values of TEC were determined. It is established that glass 2 is the most suitable for medium temperature SOFCs.

Разработка композиций, на основе стеклообразных материалов для герметизации твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является одной из наиболее важных и сложных задач, поскольку к данным материалам предъявляются жесткие требования.

Основные требования, предъявляемые к герметизирующим композициям, используемых для герметизации ТОТЭ:

газонепроницаемость для водорода и химическая стойкость в окислительной среде и водяном паре;

высокое (не менее 10⁴ Ом⋅см) электрическое сопротивление при рабочей температуре ячейки;

различие ТКЛР с материалами соединяемых элементов ячейки не более, чем на 0,2·10⁻⁶ 1/°С;

вязкость не ниже 10⁴ Па·с при рабочей температуре ячейки и менее 10⁶ Па·с при температуре герметизации для достаточного затекания;

ограниченное химическое взаимодействие с соединяемыми материалами;

хорошая смачивающая способность при герметизации;

долговременная стабильность при рабочей температуре, т. е. отсутствие ощутимого взаимодействия с соединяемыми материалами при рабочей температуре (700-1000 °C) в течение ~50000 часов;

отсутствие негативного влияния на эксплуатационные качества элементов сборки из-за переноса материала при испарении.

В планарных ТОТЭ герметизация выполняет, главным образом, две функции. Первая, герметизация воздушной и топливная камеры друг от друга и от окружающей атмосферы. Вторая, обеспечение механической прочность сборки. Однако, с одной стороны, герметик должен быть достаточно прочным и жестким, чтобы сохранять механическую целостность сборок, с которыми необходимо будет работать. С другой стороны, герметик должен быть достаточно мягким, чтобы снизить механические напряжения, возникающие при изготовлении и эксплуатации ячейки.

Согласно литературным данным для получения стеклообразных и стеклокерамических герметиков исследователи используют составы на основе систем MO-(M'O)- Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 , MO-(M'O)- Al_2O_3 - SiO_2 , MO-(M'O)- Al_2O_3 - SiO_2 , MO-(M'O)- B_2O_3 - SiO_2 , MO-(M'O)- SiO_2 (где M и M' – Ba, Sr, Ca и Mg).

Целью настоящей работы было разработать состава стекла, который может быть использован в качестве стеклогерметиков для ТОТЭ.

Стекла двух составов были синтезированы: Стекло 1 (BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂), и Стекло 2 (BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-MgO-Na₂O).

Синтез образцов выполняли методом варки из шихты в платиновых тиглях в силлитовой печи при 1450-1550 °C в воздушной атмосфере в течение 2 ч. Отжиг полученных стекол выполняли в муфельной печи при температуре 550-650 °C в течение 3 ч.

Полученные стекла исследовались методом ДСК (Netzsch STA 449F1, скорость нагревания 20 К/мин) и дилатометрическим методом на дилатометре (Netzsch DIL 402). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре ДРОН-3, излучение СиКа.

На рис. 1 приведены кривые ДСК снятые для образцов стекла 1 и 2.



На кривой ДСК для стекла 1 первый эндоэффект при 600 °С соответствует Т_g; при 718 °С начинается экзоэффект с максимумом при 807 °С, который соответствует кристаллизации.

На кривой ДСК для стекла 2 эндоэффект при 629 °C соответствует Т₉; при 792 °C начинается второй эндоэффект с максимумом при 948 °C, который, вероятно, соответствует «оплавлению» образца.

 \blacksquare - BaAl₂Si₂O₈, \circ - Ba₄B₂O₇, \blacktriangle - BaSi₂O₅

Рис. 1 Кривые ДСК исследуемых образцов стёкол

Для изучения кристаллизационных свойств исследуемых стекол их подвергали нагреву до температуры 870 °С и изотермической выдержке в электрической печи типа СНОЛ. Для идентификации кристаллических фаз проводили рентгенофазовый анализ. На рис. 2 приведены дифрактограммы для отожженных образцов стекол, на рис. 3 приведены результаты РФА для образцов стекол подвергнутых термообработке.

Как видно на представленных графиках, в процессе синтеза формируется стекло, в котором отсутствуют кристаллические фазы рис. 2, в то время как в случаи с термообработкой происходит формирование кристаллических фаз – BaAl₂Si₂O₈, Ba₄B₂O₇ и BaSi₂O₅.

Для исследуемых образцов были определены значения ТКЛР. Величина ТКЛР Стекла 2 соответствует требованиям, предъявляемым к стеклогерметикам для планарных ТОТЭ, в то время как значения ТКЛР Стекла 1 имеют более высокие значения.



ИЗНОСОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, АРМИРОВАННЫЕ СВЕРХУПРУГИМИ СВЕРХТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ WEAR-RESISTANT METAL-MATRIX COMPOSITE MATERIALS REINFORCED WITH SUPERELASTIC SUPERHARD CARBON PARTICLES DERIVED FROM FULLERENES UNDER PRESSURE

Ушакова И.Н.¹, Черногорова О.П.¹, Дроздова Е.И.¹, Лукин Е.И.¹, В. Буайо² Ushakova I.N.¹, Chernogorova O.P.¹, Drozdova E.I.¹, Lukin E.I.¹, Boillot V.² *1 - Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ushakovairaida@yandex.ru*

2 - Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

В работе использован новый метод создания суперизносостойких металломатричных композиционных материалов (КМ), в которых армирующими частицами являются продукты превращения фуллеренов под давлением. Эти частицы обладают уникальным сочетанием высокой твердости и сверхупругости. Такая комбинация свойств является оптимальной для обеспечения высокой износостойкости и низкого коэффициента трения материала.

A new method is used to create super wear-resistant metal-matrix composite materials (CM) reinforced by the particles produced from fullerenes under pressure. The reinforcing particles are characterized by a unique combination of high hardness and superelasticity. Such combination of properties is optimal for the realization of high wear resistance and low friction coefficient of the material.

При разработке новых материалов исследованы структура и физико-механические свойства армирующих частиц, трибологические свойства и износостойкость КМ в зависимости от состава матричного порошка (Fe, Co, Cu, Ag, Ti и др.), состава исходных фуллеритов (С₆₀, С₇₀, С_{60/70}), и параметров синтеза КМ: температуры (800-1500°C) и давления (3-8 ГПа). Эти исследования проведены методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической микроскопии, высокоразрешающей сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, микроиндентирования композиционных материалов, а также с помощью испытаний на износостойкость и трибологические характеристики.

Установлено, структура сверхупругих твердых углеродных частиц состоит из наноразмерных пакетов графеновых плоскостей со средним значением межслоевого расстояния 3,6-3,9 Å. Частицы характеризуются высоким упругим восстановлением при индентировании (85-95%), высокой микротвердостью до 40 ГПа, модулем Юнга до 250 ГПа. Результаты по измерению трещиностойкости сверхупругих твердых частиц показывают их способность выдерживать большие контактные нагрузки без большой остаточной деформации и без распространения разрушения за пределы области контакта. Установлено, что высокотемпературная термическая обработка сверхупругой твердой фазы (нагрев до 1000°С) несколько снижает ее твердость (до 7-11 ГПа) но при этом сохраняется высокая степень упругого восстановления (до 95%).

Для всех исследованных металлов армирование сверхупругим твердым углеродом многократно (в 4 – 140 раз) повышает сопротивление абразивному изнашиванию. При разных схемах трибологических испытаний коэффициент трения композиционных материалов снижается в 5-6 раз по сравнению с характеристиками матричного металла.

HAHOKOMITO3/IT MOO3/C NANOCOMPOSITE MOO3/C

Фаттахова З.А.^{1,2}, Захарова Г.С.¹

Fattakhova Z.A., Zakharova G.S.

1 - Россия, Институт химии твёрдого тела УрО РАН

2 - Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина fattahova.zilara@yandex.ru

В работе представлены результаты синтеза нанокомпозита на основе триоксида молибдена (MoO₃/C), полученного термическим разложением нового молибденсодержащего прекурсора в инертной атмосфере. Структура и морфология полученных нанокомпозитов были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа совмещенного с масс-спектроскопией (TГ-MC-ДСК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а площадь удельной поверхности образцов была определена методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ).

The paper presents the results of synthesis of a composite based on molybdenum trioxide (MoO₃/C) asobtained by thermal decomposition of a new molybdenum precursor in an inert atmosphere. The structure and morphology of the composites obtained were investigated using X-ray phase analysis (XRD), thermogravimetric analysis combined with mass spectroscopy (TG-MS-DSC), scanning electron microscopy (SEM), the specific surface area of the samples was determined by low-temperature nitrogen adsorption (BET).

Среди материалов нанотехнологии с различной морфологией (плёнки, трубки, нити, стержни) значимое место занимают оксиды молибдена и их производные. МоО₃ может быть использован в качестве ионселективных электродов, электродных материалов химических источников тока, датчиков газов CO, NO, NO₂, NH₃.

Целью и задачей данной работы является разработка нового метода синтеза композита на основе триоксида молибдена и углерода, а также определение его структурных и текстурных характеристик.

Композит MoO₃/C был получен гидротермально-микроволновой обработкой реакционного раствора с последующим отжигом продукта в инертной атмосфере при 500 °C в течение 1 ч. В качестве источника молибдена и углерода использовали молибден и карбоновую кислоту, соответственно.



Рис. 1. СЭМ-изображение (а) и КР-спектр (б) композита МоО₃/С.

Согласно данным РФА композит MoO₃/C кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой Р*bnm* и параметрами элементарной ячейки *a* = 3.954(3) Å, *b* = 13.852(2) Å, *c* =

3.692(9) Å, *V* = 202.286Å³. Согласно данным СЭМ частицы композита имеют стержневую морфологию и склонны к агломерации с образованием хлопьевидных ансамблей (рис. 1а). Наличие углерода в композите подтверждено данными КР-спектроскопии, а также ТГ-МС-ДСК на воздухе. В области спектра 1000-1800 см⁻¹ наблюдается только G-полоса характерная для кристаллического графита (рис. 16). Отсутствие D-полосы свидетельствует об отсутствии дефектов в композите, возникающие в процессе его формирования. На КР-спектре композита также имеются полосы поглощения, характерные для орторомбической модификации MoO₃. Убыль веса на ТГ-кривой и наличие экзоэффекта на ДСК-кривой позволили оценить содержание углерода (~ 4 вес.%) в композите MoO₃/С. Площадь удельной поверхности композита MoO₃/C составляет 13.54 м²/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ РЕАКЦИОННО-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КЕРМЕТОВ BI_{1,6}ER_{0,4}O₃-AG-IN ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ FABRICATION OF DENSE REACTIONARY-HARDENING CERMET BI_{1,6}ER_{0,4}O₃-AG-IN BY HOT PRESSING

Федоров С.В.¹, Ковалева В.С.², Лысенков А.С.¹

Fedorov S.V.¹, Kovaleva V.S.², Lysenkov A.S.¹

 Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), fedserv@rambler.ru
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Получены газоплотные керметы Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃-20, 30 и 40 масс. % твердый раствор (Ag-15 масс.% In) горячим прессованием с усилием 30 МПа при 600 °C Изучены их микроструктура, газонепроницаемость и электропроводность при комнатной температуре. Показано, что газонепроницаемость и электропроводность керметов возрастает с увеличением содержания металлической фазы.

Gas-tight cermets Bi_{1.6}Er_{0.4}O₃-20, 30 and 40 wt. % (Ag-15 wt. % In) were obtained by hot pressing using 30 MPa pressure at 600 °C. Their microstructure, gas-tightness and electrical conductivity at room temperature were studied. It is shown that the gas-tightness and electrical conductivity of cermets increase with increasing content of the metallic phase.

Быстро расширяющийся рынок специальных газов вызван увеличением числа возможных применений. Такие газы имеют особенно высокую степень чистоты (99,99% и выше). Уникальные свойства специальных газов позволяют нам повысить производительность и сократить затраты для многих отраслей промышленности (например, фармацевтических, электротехнических, нефтехимических и т.д. [1]). В частности, сверхчистый кислород необходим в производстве фармацевтических препаратов, полупроводников и фотогальванических материалов.

Высокое селективное разделение кислорода в ионно-транспортных мембранах (ИТМ) является основным преимуществом по сравнению с технологиями адсорбции под действием колебаний давления и температуры, криогенной и пористых мембран. Традиционно в качестве материалов ИТМ используют однофазные керамические материалы (перовскиты, флюориты, браунмиллериты, слоистые соединения типа Раддлесдена-Поппера, Ауривиллиуса и др.) или многофазные керамические материалы (флюорит-перовскит, флюорит-браунмиллерит и др.), а также керметы «благородный металл - твердый электролит» [2-5]. В некоторых из них (перовскиты и керметы) уже достигнут высокий уровень проницаемости по кислороду, при этом в отличие от перовскитов, керметы обладают хорошей термодинамической и механической устойчивостью. Кроме того, неоспоримым преимуществом керметных ИТМ по сравнению с перовскитными является более низкий диапазон рабочих температур 500-700 °C [6]. Однако, существует технологическая проблема компактирования плотных керметов с перколирующими керамической и металлической составляющими, обусловленная формированием либо чешуйчатой (т.е. несвязной, при введении металлического серебра), либо пористой (т.е. негазоплотной, при введении оксида серебра) структуры материала. В этой связи, вопрос создания газоплотных керметных материалов с высокой селективной проницаемостью по кислороду является весьма актуальным.

В настоящей работе изучены газоплотные керметы Bi₁₆Er_{0.4}O₃-Aq-In с мелкозернистой структурой, лишенной проблемы нежелательной эволюции и деградации микроструктуры в процессе длительной эксплуатации. Для их получения использовали установку горячего прессования (HP20-3560-20, Thermal Technology Inc., США). Порошок заданного состава засыпали в графитовую пресс-форму (диаметр 15 мм) и обжигали в установке горячего прессования при температуре 600°С в аргоне с выдержкой 60 мин. Удельное давление прессования во время обжига составляло 30 МПа. Полученные образцы имели форму цилиндра диаметром 15 мм и высотой 20 мм, из которых изготавливали диски (диаметр 15 мм, толщина 1 мм) на отрезном станке (Struers, Дания). Затем диски обжигали при разных температурах: 600, 700 и 800 °С в течение 24 ч на воздухе. Газопроницаемость обожженных образцов изучали в специально сконструированной ячейке газового хроматографа (Кристаллюкс-4000М, ООО «НПФ «Мета-хром», Россия). с помощью Электропроводность измеряли двухзондовым методом с помощью импедансметра (1260, Solartron, США). Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе (GX51, Olympus, Япония) Установлено, газопроницаемость образцов уменьшается как с увеличением содержания металлической фазы, так и с ростом температуры обжига и варьировалась с 2,4×10⁻² до 1,2×10⁻² м³(н.у.)/(м²×ч×бар). При этом величина электропроводности возрастала только от увеличения содержания металлической фазы и составляла ~25 См/см для кермета Bi₁₆Er₀₄O₃ - 34 масс. % Aq - 6 масс. % In, что свидетельствует о наличие перколяции по металлической фазе. Это подтверждается данными микроструктуры, на которых можно видеть связанные металлические зерна (светлые зерна). Таким образом введении модифицирующей, совместимой с керамикой на основе стабилизированного оксида висмута, а также горофильной по отношению к металлическому серебру добавки индия позволяет формировать электронопроводящую матрицу, одновременно понижая общую поверхностную энергию в системе. Это обусловлено низкой температурой плавления индия (156,6 °C), кроме того индий обладает стойкостью к окислению вплоть до 780-800 °C [7]. При нагреве до 600-800 °C индий смачивает границы зерен керамики, поры и возможные неплотности. При контакте металлических индия и серебра образуется твердый раствор на основе альфа-серебра, и в результате образец отверждается.





Рис. 1. Микроструктура кермета Bi_{1.6}Er_{0.4}O₃ - 34 масс. % Ag - 6 масс. % In: исходная (а) после горячего прессования и обожженная при 600 °C (б), 700 °C (в) и 800 °C (г) в течение 24 ч.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Сапронову И.Ю. за помощь в проведении исследований микроструктуры. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 17-08-01079-а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Kerry, F. G. Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification; CRS Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2007.
- 2. Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Kolotygin V.A., Shaula A.L., Kharton V.V., Snijkers F.M.M., Buekenhoudt A., Frade J.R., Naumovich E.N. *J. Membr. Sci.* 380 (2011) 68-80.
- 3. Wang H., Tablet C., Feldhoff A., Caro J. *Adv. Mater.* 17 (2005) 1785-1788.
- 4. Kim J., Lin Y.S. J. Membr. Sci. 167 (2000) 123-133.
- 5. Chen C.S., Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M., Cao G.Z., Kruidhof H., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. *Solid State Ionics* 76 (1995) 23-28.
- 6. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 13–41.
- 7. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение. М.: Наука, 1987. 256 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО БЕТОНА RESEARCH ON ELECTRICALLY CONDUCTIVE CONCRETE

Федюк Р.С., Стоюшко Н.Ю., Гдадкова Н.А., Гармашов И.С., Батаршин В.О.

Fediuk R.S., Stoyushko N.Yu., Gladkova N.A., Garmashov I.S., Batarshin V.O.

Россия, Дальневосточный федеральный университет, roman44@yandex.ru

Приведены результаты разработки электропроводящего бетона, который может найти применение в строительных конструкциях, а также в электроэнергетике. Проведено сравнение с имеющимися аналогичными материалами.

The paper presents the results of the development of electrically conductive concrete, which can be used in building structures, as well as in the electric power industry, are presented. Comparison with available analogous materials is made.

Author's development of the Far Eastern Federal University (Vladivostok) is at the junction of construction and electric power. In particular, this concrete can be attributed to the field of creation of composite materials on the basis of natural and technogenic raw materials. As a result, an electrically conductive concrete having electrical

conductivity and resistivity sufficient to use the material as an electrically conductive structural and heating structural material, as well as the manufacture of grounding device elements and antistatic floors has been obtained.

The resistive composite material is described in science and technology (patent RU. 2231845 H01C7/00), it consist of: quick-setting cement (34-56%), a large-particle fraction of chamotte with a particle size of 0.15-2.5 mm (1-35%), quartz sand, fraction 0.2-2.5 mm (1-34%), colloidal graphite (3-15%), finely divided chamotte fraction with particle size from 0.05 to 0.09 mm (0.1- 15%); electro corundum, fraction 0.1-0.5 mm (0.1-20%); mineral fiber length from 3 to 10 mm (0-5%). The percentages in parentheses represent the proportion of each component in the composite. The shortcomings of this material include the complex formulation and high price of most components.

Foreign electrically conductive concretes include 1-20% Portland cement, 18-85% ash and water (Patent US 6461424 B1). The disadvantage of this material is a low compressive strength of 8.3 MPa.

Electrically conductive concrete is accepted for the prototype, according to the data of patent RU 2291130 C04B28/04; C04B111/94, containing of cement, sand, water and powdered graphite, with the following ratio, by weight:

Powdered graphite - 15-35 Cement - 20-30 Sand - 25-45 Water - the rest.

Disadvantages of this electrically conductive concrete are low strength characteristics, complexity of regulation of structure formation and homogenization of multicomponent systems, the presence of a limited form of final products. This narrows the range of applications of products and systems based on them.

The proposed author's design solves the problem of increasing the raw material base for the production of electrically conductive concretes with a wide range of consumer properties, due to the optimal regulation of the structure formation and homogenization of multicomponent systems. In addition, the cost of the final product is reduced through the use of man-made waste in the concrete.

The technical result is achieved both due to the use of carbonaceous substances in the concrete mix, and by co-grinding the components. This contributes to the regulation of the structure formation and homogenization of a multicomponent system, and also reduces the energy and resource intensity of production.

The object of the invention is achieved in that the composition for manufacturing concrete comprising Portland cement, sand, water and a carbonaceous component, characterized in that it utilizes fly ash and a hyperplasticizer in the following ratio of components, % by weight: Portland cement 10-14; Sand 14-19; Fly ash 13-18; Carbon-containing component 11.8-15.8; Hyperplasticizer 0,2; Water 42. As a sand, thermositic sand is used, and as a carbon-containing component - carbonaceous slime of aluminum production. All dry components are subjected to mechanochemical activation in a vario-planetary mill to a specific surface of 550 m²/kg.

Fly ash using allows achieving a reduction in the consumption of Portland cement by replacing it with an activated filler of man-made origin. Hyperplasticizer using improves the rheological characteristics of the concrete mix. Thermositic sand and carbonaceous sludge of aluminum production make it possible to reduce the cost of production of concrete by using cheap waste products. The mechanical activation of all dry components makes it possible to enhance the reactivity of the activated substance without changing its composition or structure. The experimentally revealed mass ratio (composition optimization) is aimed at achieving a technical result.

Electrically conductive concrete was prepared as follows., It excess moisture from carbonaceous sludge during the heat treatment was removed to 0.5%. The remaining dry components were added (Table 1) and comilled in a vario-planetary mill to a specific surface area of 550 m²/kg, which increases its reactivity and application efficiency by mechanochemical activation. The resulting dry mixture was closed with water at a 0.42 water ratio.

Table 1

Electrically	conductive	concrete	components
--------------	------------	----------	------------

Name of components	Function as a part of a	Mass fraction, %	Normative document
	concrete mix		
Portland cement	binder	10-14	GOST 31108-2003
CEM I 42.5N			
Fly ash of CHP, (of	regulation of structure	13-18	GOST 25818-91
brown coal), main,	formation		
containing calcium			
oxide more than 10%			
by weight			
Thermositic sand	aggregate	14-19	GOST 8736-2014
Carbon sludge of	conductive component	11,8-15,8	Specifications
aluminum production			1914-99-011-97
Hyperplasticizer	plasticizing chemical	0,2	EN 934-2-2009
polycarboxylate dry	modifier		
Water	quenching	42	GOST 23732-2011

Thus, the proposed composition has the following advantages in comparison with the known ones (Table 2):

- the strength characteristics are increased by more than 2 times with simultaneous increase in electrical conductivity up to 2 times in comparison with the prototype;

- the economic effect is achieved by reducing the consumption of Portland cement by replacing it with an activated filler of technogenic origin and using thermositic sand and carbonaceous sludge of aluminum production in the recipe.

Features of resistive materials cause the use of their modifications to create heating elements and structures of bulk and film types used in electrical systems for heating in the field of public and industrial construction, housing and communal services, agriculture, energy, etc. The use of carbon-containing components will ensure the stability of electrical properties.

This composite is the material of the future, in our opinion.

Table 2

+			-					-									
			Con	nposition	1s, weig	ht %		Properties									
	No	Portland cement	Fly ash	Sand	Carbonaceous sludge	Hyperplasticizer	Water	Compressive strength	Water absorption by weight,%	Specific electrical conductivity, Ohm ⁻¹ ·m ⁻¹	Thermal conductivity, W / m • K	Mobility of the mixture, mm					
	1	10.0	13.0	19.0	15.8	-							37.2	12	5.5	0.53	
	2	10.8	13.8	18.2	15.0			38.0	13	5.0	0.54						
	3	11.6	14.6	17.5	14.1			39.1	13	4.5	0.48						
	4	12.2	15.4	16.8	13.4	0.2	12	39.4	12	3.5	0.56	150					
	5	12.7	16.2	16.1	12.8	0.2	42	41.2	13	4.5	0.45	150					
	6	13.4	16.9	15.4	12.1			43.6	12	5.5	0.54						
	7	13.7	17.5	14.7	11.9			45.8	12	6.5	0.52						
	8	14.0	18.0	14.0	11.8			47.1	12	7.0	0.55						
	Prototype: graphite-35, cement -20, sand-35, water -10						-35,	16.4	10	3.5	0.49	130					

Compositions and properties of electrically conductive concretes

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА SIC-TIN С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Царева А.М., Леонов А.В., Афонин А.Ю., Лысенков А.С., Севостьянов М.А.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, alyo.tsaryowa2012@yandex.ru

В современном материаловедение одной из главных задач является разработка новых композиционных материалов, обладающих комплексом уникальных свойств. SiC-TiN - один из перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционного применения. Внедрение в матрицу карбидкремния частиц нитрида титана позволяет улучшить механические свойства материала: прочность, твердость, теплопроводность, износостойкость, а также уменьшит его электрическое сопротивление.

Для разработки композиционного керамического материала SiC-TiN были использованы следующие исходные компоненты:

порошок SiC¹, полученный методом CBC синтеза (< 25 мкм, ИСМАН РАН, г. Черноголовка);

порошок SiC² гранулированный (Sica[®] Densitec-L, средний размер гранул 200 мкм)

порошок Ті, полученный методом распыления в плазмотроне (< 25 мкм)

В качестве спекающих добавок были применены алюмо-итриевый гранат (Y₂O₃-Al₂O₃) и иттрийалюминий-цирконий (Y₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂). В ходе работы были получены образцы композиционного материала SiC-TiN методом горячего прессования с одновременным реакционным спеканием (азотированием титана) на установке Thermal technology Inc. HP 20-3560-20. Обжиг проводился ступенчато. Первая выдержка проводилась в среде азота при температуре 1600°C в течении 30 минут, далее температура повышалась до 1850°C с выдержкой в 30 минут. Удельное давление прессования составляло 30 МПа. Плотность, относительную плотность материала определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость
измеряли на микротвердомере Wolpert Wilson Instruments 401/402-MVD. Испытания на трехточечный изгиб проводили на установке Instron 3382.

N₂	Обозначение	Количество	Количество	Режим	Плотность,	Прочность,	Микротвердость	Отн. плотность,
		SIC, Macc. %	Ti, macc. %		г/см3	МПа		%
1	SiC ¹ -Ti-20-2	73	20	Т1=1600, 30 мин	2,81	166,15	1273 HV 200	0,77
				Т2=1850, 15 мин				
2	SiC ¹ -Ti-40-1	53	40	Т1=1600, 30 мин	3,25	153,91	2204 HV 200	0,81
				Т2=1850, 15 мин				
3	SiC ² -Ti-20-3	80	20	Т1=1600, 30 мин	3,36	244,66	2022 HV 200	0,92
				Т2=1850, 30 мин		-		-
4	SiC ² -Ti-40-2	60	40	Т1=1600, 30 мин	3,8	305,92	2349 HV 200	0,95
				Т2=1850, 30 мин				
5	SiC2-Ti-5-1	95	5	Т1=1600, 30 мин	3,22	348,73	2250 HV 200	0,97
				Т2=1850, 30 мин				
6	SiC ² -Ti-0-1	100	-	Т1=1600, 30 мин	3,11	270,46	1984 HV 200	0,97
				Т2=1850, 30 мин				-

В результате обжига в среде азота происходило азотирование титана с получением нитрида титана стехиометрического состава. Проведен рентгенофазовый анализ полученного материала и установлено, что в его состав входит две основные фазы – SiC и TiN, такие компоненты как титан в чистом виде и карботитан не были обнаружены. При использование смеси, в состав которой входит порошок SiC², прочности материала выше, чем при использовании SiC¹. Стоит отметить, что относительная плотность полученных материалов в состав которых входит порошок SiC¹ равна менее 0,9.



В результате проведенных исследований показана перспектива материала SiC-TiN, а также было выявлено, что образец SiC-Ti-5-1 имеет наилучшие показатели прочности. Дальнейшие работы будут направлены на изучение процессов получения композиционного материала, с целью его улучшения, а также создания научного задела для применения подобной технологии в разработке других композиционных материалов.

Выражаю благодарность Колмакову А.Г., Севостьянову М.А., Лысенкову А.С., Леонову А.В.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF RECEIVING THE DISPERSE STRENGTHENED COMPOSITION MATERIAL ON THE BASIS OF ALUMINUM.

Чернышов Е.А.¹, Романов А.Д.¹, Романова Е.А¹., Мыльников В.В.² Chernyshov E. A.¹, Romanov A. D.¹, Romanova E.A.¹, Mylnikov V.V.² *Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижегородский архитектурно строительный университет nil st@nntu.ru*

Аннотация: Предложена новая технология создания дисперсно-упроченного композиционного материала на основе алюминия, получаемого путем продувки расплава алюминия кислород содержащим газом. Приведен оценочный расчет стоимости получения композиционного материала. Ожидается, что разрабатываемая технология позволит снизить стоимость получения дисперсно-упроченного композиционного материала.

Abstract: The new technology of creation of the disperse strengthened composition material on the basis of the aluminum received by an aluminum fusion purge oxygen by the containing gas is offered. Evaluation calculation of cost of receiving composition material is given. It is expected that the developed technology will allow to reduce the cost of receiving the disperse strengthened composition material.

Развитие техники требует разработки новых материалов различного функционального назначения и технологий их получения, так как в настоящее время традиционные материалы уже не в полной мере могут удовлетворить новые запросы конструкторов. Применение композиционных материалов обеспечивает качественный скачок в увеличении мощности двигателей, энергетических и транспортных установок, уменьшении массы машин и приборов [1 - 3]. Отличительной особенностью дисперсно упроченных материалов (ДУКМ) является искусственный ввод в расплав упрочнителей. В качестве упрочняющей фазы используют дисперсные частицы оксидов, карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений, которые должны быть распределены на заданном расстоянии одна от другой в объеме литой заготовки будущей детали [3 - 11].

Однако высокая стоимость исходных порошковых материалов для получения ДУКМ является существенным сдерживающим фактором для широкого внедрения изделий из композиционных материалов.

Для снижения стоимости получения ДУКМ в НГТУ им. Р.Е. Алексеева разрабатывается технология, которая основана на процессе взаимодействия расплава алюминия с кислородом. Данная технология основана на результатах экспериментов по созданию воздухонезависимой энергетической установки на основе высокометаллизированного безгазового топлива [12].

Для проведения экспериментов по созданию дисперсно-упроченного материала был спроектирован и изготовлен стенд для получения и разливки сплава заданного состава. В ходе экспериментальных работ в качестве матричного материала использовался первичный алюминий (примеси, в основном Fe и Si) для исключения влияния легирующих добавок и изучения упрочнения композита только за счет частиц упрочняющей фазы. Эксперименты проводились в цилиндрических тиглях со следующими размерами: диаметр 45 – 50 мм, высота 80 – 100 мм и диаметр 75 мм высота 120 мм.

В ходе проведения экспериментов в тигель в расплав из блока продувки подавалась кислородсодержащая газовая смесь (0-5 % азот, остальное кислород). Полученный расплав, содержащий от 5 до 40 % частиц Al₂O₃, разливался в кокильные формы. На рис. 1 приведены опытные отливки, отмечено, что при увеличении насыщения частицами Al₂O₃ изменяется цвет поверхности отливки.



Рис. 1. Опытные отливки, увеличение концентрации частиц Al₂O₃ слева направо.

Изучение структурно-фазового состояния полученного материала проводили с использованием методов оптической металлографии (KEYENCE VHX-1000) и рентгеноструктурного анализа (дифрактомер Дрон-2). Микроструктуру исследовали на микроскопе KEYENCE VHX-1000. Твердость образцов определяли на TKC-1M, микротвердость на ПМТ-3 и HMV Shumadzu. Предел прочности определяли на универсальных разрывных машинах ZD 10/90 и УМЭ-10TM. Ударную вязкость определяли на маятниковом копре MK-30a.

В результате металлографических и рентгеноструктурных исследований установлено, что матрицей, полученного металлокерамического материала, является алюминий, основная фаза внедрения – оксид алюминия. Размер частиц и полнота протекания реакции окисления регулируется продолжительностью процесса и изменением конструктивных элементов блока продувки, а также условий кристаллизации. Достигнутые размеры твердой фазы внедрения находятся в пределах от 3 µm до 2 мм, микроструктура образцов приведена на рис. 2 - 3. Измерение проводилось при использовании программного обеспечения микроскопа КЕҮЕNCE VHX-1000 с использованием функции «3 точки, лежащие на окружности», на рис 3 показано измерение твердости с использованием ПМТ-3.



Рис. 2. Микроструктура полученного материала



Рис. 3. Микроструктура полученного материала, измерение твердости с использованием ПМТ-3

Варьирование размера и содержания упрочняющей фазы позволяет в значительной степени изменять механические свойства получаемого изделия. При этом твердость полученного материала в литом состоянии 50 - 75 HRF, а микротвердость фазы внедрения превышает 480 HB. Предел прочности в литом состоянии составляет 150-185 MПа. Упрочняющие частицы значительно увеличивают энергоемкость разрушения образца, ударная вязкость полученного материала, за счет изменения содержания фазы внедрения, варьируется в широких пределах 23 – 85 Дж/см².

Заявленное снижение стоимости исходных материалов происходит за счет отказа от порошкообразных компонентов. Кроме того аппаратная часть, блок продувки также значительно дешевле установок спекания, самораспространяющегося синтеза или механического легирования. Для сравнения приведем расчет стоимости получения алюминиевого сплава насыщенного 30 % Al₂O₃.

Таблица 1 Сравнение стоимости 1 кг сплава содержащего 30 % Al₂O₃

Вариант 1 внесение порошкообразного Al ₂ O ₃	Вариант 2 внутреннее окисление		
0,7 кг Al (100 руб/кг) и 0,3 кг Al₂O₃ (1000 руб /кг)	0,86 кг Al (100 руб /кг) и 0,15 кг О ₂ (100 руб /м ³ или		
	140 руб /кг)		
стоимость 1 кг сплава 370 руб /кг	стоимость 1 кг сплава 107 руб /кг		

Цена алюминия зависит от марки и состояния поставки от 80 до 200 р, цена Al₂O₃ зависит от чистоты и размера частиц от 340 до 5000 руб /кг, цена кислорода зависит от чистоты от 60 до 150 р/м³.

Применение разрабатываемой технологии получения ДУКМ на основе окисления алюминия кислородом позволяет существенно снизить временные и экономические затраты, при этом в зависимости от технической задачи и требуемых эксплуатационных характеристик возможна достаточно большая вариативность упрочняющей фазы, не изменяя в целом конструкции установки. При этом непосредственно в расплаве синтезируются упрочняющие частицы. Это позволяет получать композиты в одну стадию и обеспечивать термодинамическую устойчивость, плотный контакт и хорошую адгезию между матрицей и упрочняющей фазой.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. *Каблов Е.Н.* Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. C. 7-17.
- 2. *Курганова Ю.А.* Перспективы развития металломатричных композиционных материалов промышленного назначения // Сервис в России и за рубежом. 2012. No. 3(30). C. 235-240.
- 3. *Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M.* Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering. 2011. Vol. 4. P. 471-480
- Liu Yao-Hui, Du Jun, Yu Si-rong, Wang Wei High temperature friction and Wear behaviour of Al2O3 and /or Carbon short fibre reinforced Al-12Si alloy Composites // Wear. 2004. 256. P. 275-285. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00387-9
- 5. *Комкова Т.Ю., Холин М.С., Чернышова П.И.* Разработка композиционного материала системы Al-Al2O3, получаемого методом пластической деформации // Современные проблемы науки и образования. 2015. No. 2. C. 164-168.
- 6. *Chien Chon Chen, Chih Yuan Chen, Hsi Wen Yang, Yang Kuao Kuo, and Jin Shyong Lin* Phase Equilibrium in Carbothermal Reduction Al2O3 → AlN Studied by Thermodynamic Calculations Atlas // Journal of Materials Science. 2014. No. 1(2). P. 30–37. doi: 10.5147/ajms.2014.0172
- 7. *Афанасьев В.К., Герцен В.В., Долгова С.В., Мусохранов Ю.М., Попова М. В.* О влиянии водяного пара на формирование свойств высококремнистых Al-сплавов // Металлургия машиностроения. 2015. No.5. C. 17-22.
- 8. *Орлов А.В., Луц А.Р., Кандалова Е.Г., Макаренко А.Г.* Технология получения композита Al-TiC из порошковых экзотермических смесей непосредственно в расплаве алюминия // Заготовительные производства в машиностроении. 2005. No. 11. C. 54-61.
- Mohsen Hossein-Zadeh, Mansour Razavi, Omid Mirzaee, Razieh Ghaderi Characterization of properties of Al-Al2O3 nano-composite synthesized via milling and subsequent casting // Journal of King Saud University – Engineering Sciences. 2013. No. 25. P. 75–80. http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2012.03.001
- Dinesh Kumar Koli, Geeta Agnihotri, Rajesh Purohit Properties and Characterization of Al-Al2O3 Composites Processed by Casting and Powder Metallurgy Routes (Review) // International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology (IJLTET). 2013. Vol. 2 Issue 4. p. 486-493.
- 11. *Чернышов Е.А., Романова Е.А., Романов А.Д.* Разработка тепловыделяющего элемента на основе высокометаллизированного безгазового топлива // Вестник Московского государственно технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2015. No. 6 (105). С. 74-81.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ОКСИДНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ И БОРИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

MICROSTRUCTURE OF EUTECTIC OXIDE CERAMIC MATERIAL WITH BORIDES PARTICLES

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.

Chizhikov A.P., Bazhin P.M., Stolin A.M.

РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, chij@ism.ac.ru

В работе была изучена микроструктура керамического порошкового материала на основе Al2O3-ZrO2, упрочненного частицами борида вольфрама WB. Показано, что частицы порошка, размер которых не превышает 200 мкм, имеют сложную композиционную структуру. А именно содержат в себе эвтектику Al2O3-ZrO2, области начала образования эвтектики, зерна оксида циркония и зерна борида вольфрама. При этом эвтектика имеет достаточно мелкую структуру, толщина пластинок ZrO2 составляет примерно 130 – 160 нм.

The microstructure of a ceramic powder material based on Al2O3-ZrO2 hardened with particles of tungsten boride WB was studied. It is shown that powder particles, whose size does not exceed 200 µm, have a complex composite structure. Namely, they contain the eutectic Al2O3-ZrO2, the region of origin of the eutectic formation, the grain of zirconium oxide and the grain of tungsten boride. In this case, the eutectic has a rather thin structure, the thickness of the ZrO2 plates is about 130-160 nm.

Композиционные материала с керамической матрицей обладают выдающимися эксплуатационными свойствами. Они обладают повышенной прочностью и ударной вязкостью благодаря способности к рассеиванию энергии образования и роста трещин. Эвтектические керамические материалы являются разновидностью композитов с керамической матрицей, обладающие мелкодисперсной структурой. Они обладают улучшенной термической стабильностью и механическими свойствами по сравнению с обычными керамическими композитами. На сегодняшний день наиболее распространенными эвтектическими композитами на основе Al2O3-ZrO2.

Исследуемый керамический материал был получен в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) в реакторе открытого типа. В качестве исходных реагентов были использованы порошки алюминия марки АСД-4, циркония ПЦрК-1, вольфрама ПВ-1 и аморфного оксида бора B2O3. Данные порошки смешивались в шаровой мельнице в течении 4 часов, затем из полученной смеси холодным прессованием подготавливались цилиндрические образцы диаметром 25 мм, высотой 25 мм и относительной плотностью 0,6. Далее проводился синтез в режиме CBC, инициирование осуществлялось вольфрамовой спиралью. Расчетная схема протекания химических реакции для первого состава следующая:

> 3B2O3 + 2Al + 4Zr + 4W = Al2O3 + 3ZrO2 + ZrB2 + 4WB B2O3 + 2Al = Al2O3 + 2B 2B2O3 + 3Zr = 3ZrO2 + 4B Zr + 2B = ZrB24W + 4B = 4WB

По данной схеме в ходе CBC происходит восстановление оксида бора алюминием и цирконием с образованием соответствующих оксидов металлов. Выделившийся при этом бор должен вступать в реакцию с вольфрамом и цирконием с образованием боридов этих металлов.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полученный материал состоит из четырех фаз, а именно оксида алюминия, моноклинной модификации оксида циркония, борида вольфрама, а также содержит

следы непрореагировавшего вольфрама. Процентное соотношение фаз приведено в таблице 1

Al2O3, %	ZrO2, %	WB, %	W, %	
36	45	16	3	

Таблица 1 – Процентное содержание фаз в полученном материале.

Частицы полеченного порошка представляют собой губчатые агломераты, размер которых не превышает 200 мкм. При ближайшем рассмотрении отдельных частиц можно увидеть, как показано на рисунке 1, что они имеют сложную структуру. Из рисунка видно, что в структуре порошка присутствует пластинчатая эвтектика Al2O3-ZrO2, область, состоящая в основном из оксида алюминия, со следами начала образования эвтектики, области, состоящие из зерен оксида циркония и отдельные частицы чистого вольфрама и борида. При этом эвтектика имеет достаточно мелкую структуру, толщина пластинок ZrO2 составляет примерно 130 – 160 нм.



Рис. 1 – структура отдельной частицы полученного порошка.

СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ НАНОВОЛОКНА AL_2O_3B АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ METHOD FOR INTRODUCTION AL_2O_3 NANOFIBER IN ALUMINUM ALLOY

Чэнь Ицзинь, Цинь Хэ, Курганова Ю.А., Гаазе В.К. Chen Yijin, Qin He, Kurganova U.A., Gaaze V. K. РОССИЯ, МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА, CHENYIJIN@YANDEX.RU

Получены экспериментальные образцы алюмоматричного композиционного материала, наполненного нановолокнами Al₂O₃. С целью повышения смачиваемости в условиях жидкофазного совмещения, предложено использование медного порошка, в качестве носителя нановолокон. При исследовании структуры и свойств образцов вскрыт модифицирующий эффект от введения наполнителя, продемонстрированный измельчением зерна.

Experimental samples of aluminal matrix composites reinforced Al₂O₃ nanofibers were obtained. In order to increase the wettability under liquid phase combination conditions, it is proposed to use copper powder as a carrier of nanofiber. When studying the structure and properties of the samples, a modifying effect on the introduction of reinforcement, demonstrated by grinding the grain, was revealed.

Развитие современной науки и техники требует оптимизации технических характеристик машин и механизмов, которое может быть обеспечено только при условии создания и комплексного использования новых материалов. Алюмоматричные композиционные материалы зарекомендовали себя как перспективные материалы нового поколения, в связи с чем, они вызывают у исследователей значительный интерес. В качестве прочих наполнителей выгодно отличается оксид алюминия, нановолокна которого в настоящее время входят в стадию промышленного освоения. Нановолокна Al₂O₃, диаметром 10-20 нм, длинной > 100 нм, предлагаемые фирмой «Nafen» обладают рядом уникальных свойств: плотность – 3,98 г/см³, термостабильность до 1200 °C, прочность на разрыв – 12 ГПа, модуль на разрыв – 400 ГПа. Проблема заключается в том, что в силу физико-химических особенностей, выбранные компоненты: алюминий и дискретные волокна оксида алюминия с диаметром нанодиапазона, соединяются достаточно сложно. Наноматериалы с большой удельной площадью (до 1000 м²/г), как правило, стремятся к агломерации из-за наличия сил Ван-Дер-Вальса. Кроме того, значительная разница поверхностных натяжений и плотностей между наноразмерными наполнителями и матрицами усложняет соединение. Таким образом, основными технологическими проблемами введения дискретного нановолокна Al₂O₃ в алюминиевые сплавы является преодоление сил поверхностного натяжения и обеспечение однородности их распределения.

Анализ специальной литературы показал, что эффективным способом улучшения смачиваемости является легирование матричного сплава и нанесение на армирующую фазу специальных покрытий. Гипотезой экспериментальной части исследований принято использование меди в качестве компонента, обеспечивающего улучшение смачиваемости. Медь предлагается вводить в виде порошка, который одновременно выступает в качестве носителя нановолокон.

В качестве матрицы объекта исследования выбран сплав АК6, химический состав по ГОСТ 4784-97. Для совмещения матричного сплава с дискретными нановолокнами Al₂O₃, расположенными на медном порошке, использовался литейный способ механического замешивания. Введение в расплав осуществляли при температуре 800°С при постоянном перемешивании.

Результаты сравнительных исследований экспериментальных исходных и наполненных образцов, проводимые на микроскопе Neophot 21 с приставкой для макроисследований при увеличении x20, представлены на рис.1.



Рис. 1. Макроструктура экспериментальных образцов исходного матричного алюминиевого сплава без волокон (а) и с добавлением волокон Al₂O₃ (б)

Результаты сравнительных исследований микроструктуры, проводимые на микроскопе Olympus GX51

до и после травления при увеличении 100х и 500х представлены на рис.2.

Анализ структуры при различных увеличениях, продемонстрировал наличие модифицирующего эффекта, выраженное в измельчении структурных составляющих. Так, если за количественный показатель принять средний размер зерна, то средняя площадь зерна, оцененная по методике ГОСТ 5639-82, равна 1,1 мм2 и 0,015 мм2 соответственно для исходного и модифицированного образцов.



Рис. 2. Макроструктура экспериментальных образцов исходного матричного алюминиевого сплава без волокон (а, в) и с добавлением волокон Al₂O₃ (б,г)

Таким образом, проделанная работа позволила обеспечить введение нановолокон оксида алюминия в расплав алюминия и получить уникальный экспериментальный наполненный дискретными нановолокнами Al₂O₃ образец. Анализ результатов исследования структуры демонстрирует наличие значительного модифицирующего эффекта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Курганова Ю.А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учеб.пособие / Ю.А.Курганова, А.Г.Колмаков. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 141 с.
- Tjong S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets// Materials Science and Engineering R. 2013. V.74. I.10. P. 281–350.
- 3. Серпова В.М., Шавнев А.А., Гришина О.И., Краснов Е.И., Соляев Ю.О. Смачиваемость и межфазное взаимодействие в МКМ на алюминиевой матрице, армированной Al₂O₃//Материаловедение. 2014. № 12. С.29-35.
- 4. Leon C. A, Mendoza-Suarez G, Drew R A. L. Wettability and spreading kinetics of molten aluminum on coppercoated ceramics. //Journal of Material Science. 2006. V.41. P.5081-5087.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ LI₄TI₅O₁₂ и полианилина Composite materials based on LI₄TI₅O₁₂ and Polyaniline

Шайдуллин Р.Р., Стенина И.А.

Shaydullin R.R., Stenina I.A.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, carbanod@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение в портативных и телекоммуникационных средствах: сотовых телефонах, ноутбуках, видеокамерах и пр. Графит, широко используемый в качестве анодного материала, к сожалению, обладает целым рядом недостатков таких, как быстрая потеря мощности при циклировании, возможность самовозгорания при высоких скоростях циклирования. В последнее время в качестве потенциального анодного материала для литий-ионных аккумуляторов рассматривается титанат лития (Li₄Ti₅O₁₂), в первую очередь, ввиду малого изменения объема элементарной ячейки в ходе циклирования. Кроме того, при использовании Li₄Ti₅O₁₂ вероятность формирования дендритов лития минимальна, что позволяет повысить скорость заряда/разряда, долговечность и безопасность аккумулятора. С другой стороны, электронная и ионная проводимости Li₄Ti₅O₁₂ относительно невелики, что ограничивает его практическое применение. Для улучшения электрохимических характеристик электродных материалов используется ряд подходов, одним из которых является нанесение высокопроводящих покрытий. Целью данной работы были синтез и исследование композиционных материалов на основе титаната лития и полианилина (PANI).

Методом полимеризации in situ синтезированы композиционные материалы $Li_4Ti_5O_{12}$ /PANI, а также материалы с предварительно нанесенным углеродным покрытием - Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI с различным исходным мольным отношением титаната лития и анилина: 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, импедансной спектроскопии. Проведено их электрохимическое тестирование. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии полианилин равномерно распределен на поверхности титаната лития. Показано, что введение полианилина приводит к значительному увеличению электронной проводимости материалов с ~10⁻¹¹ Ом⁻¹см⁻¹ для титаната лития до 10⁻⁴ Ом⁻¹см⁻¹ для Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI. Определены оптимальные концентрации исходных реагентов для получения материалов с высокой проводимостью. Увеличение электронной проводимости в межзеренном пространстве приводит к улучшенным зарядно-разрядным характеристикам полученных анодных материалов. Наиболее высоких значений емкости при быстром заряде/разряде удалось добиться при использовании мольного отношения Li₄Ti₅O₁₂ и анилина 8:1. Так, при плотности тока ~5С разрядная емкость Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI составляет 91 мАч/г, что значительно превышает разрядную емкость Li₄Ti₅O₁₂ (45 мАч/г) в аналогичных условиях. Увеличение содержания полианилина приводит к падению электрохимической емкости композиционных материалов даже при малых плотностях тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05241-офи).

Lithium-ion batteries are widely used in portable devices and telecommunications: cell phones, laptops, video cameras, etc. Graphite, widely used as an anode material, unfortunately, has a number of disadvantages such as poor rate capability, poor cycling stability, and the possibility of a shortcircuit inside the battery resulting in an explosion at high cycling rates. Last years, lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) is considered as a promising anode material for lithium-ion batteries, first of all, due to the negligible volume change during cycling. When Li₄Ti₅O₁₂ is used, the probability of lithium dendrites formation is minimal, which allows to increase the charge/discharge rate, durability and safety of the battery. On the other hand, electron and ion conductivity of Li₄Ti₅O₁₂ are relatively low preventing its wide application. To improve the electrochemical properties of electrode materials a number of approaches are used, including surface coating with a high-conductive material. The aim of this work was the

synthesis and investigation of composite materials based on lithium titanate and polyaniline (PANI).

Li₄Ti₅O₁₂/PANI composite materials as well as materials with pre-coated carbon Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI have been synthesized via the in situ polymerization method with different initial mole ratios of lithium titanate and aniline: 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. The obtained composite materials have been characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetry, IR spectroscopy, and impedance spectroscopy. Their electrochemical studies were performed. According to the TEM data, polyaniline is uniformly distributed on the surface of titanate lithium. It is shown that polyaniline modification leads to a significant increase in the electronic conductivity of materials from ~ 10^{-11} Ohm⁻¹ cm⁻¹ for pristine Li₄Ti₅O₁₂ to 10^{-4} Ohm⁻¹cm⁻¹ for Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI. Optimal concentrations of the initial reagents for preparation of materials with high conductivity were determined. The increase in electron conductivity at the grain boundaries leads to the improvement of charge-discharge properties of the obtained anode materials. The highest electrochemical capacity at high charge/discharge rates was obtained for Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI sample with the initial Li₄Ti₅O₁₂:aniline ratio of 8:1. At current density of ~5C, discharge capacity of Li₄Ti₅O₁₂/C/PANI is of 91 mAh/g far exceeding the electrochemical capacity of the pristine Li₄Ti₅O₁₂ (45 mAh/g) at the same conditions. Increase in the polyaniline content leads to decrease of the electrochemical capacity of the composite materials even at low current densities.

Acknowledgments. The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-05241-ofi).

ОСОБЕННОСТИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ MATEPИAЛOB FEATURES OF TRIBOLOGICAL RESEARCHES OF THE NANOCOMPOSITE MATERIALS

Шилов М.А., Королев П.В.

Shilov M.A., Korolev P.V.

Россия, ФГБОУ ВО Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина (+ФГБОУ ВО Вятский политехнический университет), Mshilov@yandex.ru, vedunkp@rambler.ru

Аннотация

В работе представлены результаты трибологических испытаний нанокомпозиционных материалов при разных режимах трения. Для интерпретации полученных данных использован анализ экспериментальных данных с привлечением программного комплекса Origin 8.0. Адекватность полученных значений проверялась многократным воспроизведением. Разброс данных лежит в интервале статистической погрешности.

Abstract

The article presents the results of tribological tests of nanocomposite materials under different friction conditions. The analysis of experimental data using the Origin 8.0 software complex was used for the interpret the obtained data. The adequacy of the obtained values was checked by repeated reproduction. The spread of data lies in the interval of statistical error.

Для разработки нанокомпозиционных материалов для пар трения нами проводились комплексные исследования по изучению механизмов их трения и изнашивания, моделирования и прогнозирования свойств с использованием достижений научных направлений кристаллохимии и молекулярного моделирования. Эксперименты проводились при скорости скольжения 0,01 м/с ... 3 м/с, суммарная длительность испытаний составляла 5 минут, так как без введения смазочного материала образцы быстро перегревались. Особенно это относилось при трении стальных пар трения. Через каждые 2 минуты машина трения выключалась, чтобы исключить влияние перегрева на информативность результатов. Первоначально образцы М₁ (сталь), M₂ (сталь

с медным напылением), М₃ (сталь с цинковым напылением) испытывались в «сухом» режиме при нагрузке, не превышающей нагрузку задира (табл. 1). Из полученных результатов эксперимента стало ясно, что в дальнейших трибоиспытаниях нагрузка не должны превышать 0,5 кН.

Таблица 1

Материал	Материал	Схема	Нагрузка при	Скорость
тела	конртела	трения	схватывании, кН	скольжения, м/с
M_1	M1	Диск – плоскость	0,6	2,1
M_1	M1	Полусфера- полусфера	0,73	2,1
M1	M1	Полусфера - усечённая полусфера	0,78	2,1
M_1	M2	Диск – Плоскость	0,68	2,1
M_1	M2	Полусфера- полусфера	0,8	2,1
M_1	M_2	Полусфера - усечённая полусфера	0,84	2,1
M_1	M3	Диск – плоскость	0,65	2,1
M_1	M3	Полусфера- полусфера	0,76	2,1
M_1	M3	Полусфера - усечённая полусфера	0,81	2,1

Результаты схватывания поверхностей при различных режимах трения в «сухую»

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости коэффициента трения от нагрузки для различных материалов пар трения и схем трения. Следует отметить, что наименьший коэффициент трения наблюдался при взаимодействии сталь (M₁) -сталь с медным напылением (M₂) по схеме полусфера – полусфера (рис. 2). Объяснить данный факт можно с точки зрения теории молекулярно-механической теории трения, разработанной проф. И.В. Крагельским и теории граничной смазки проф. А.С. Ахматова. Действительно, полученные с помощью молекулярного моделирования данные говорят нам о том, что энергию, необходимую для разрыва связей молекул при трении, необходимо затратить на несколько сотых электрон-вольт меньше, чем на разрыв аналогичных связей молекул при взаимодействии пары трения стать – сталь.

Однако, следует отметить, что на ряду с высокой износостойкостью покрытий из меди и цинка их ресурс ограничен, так как толщина покрытия контртел мала (20 ... 45 мкм). Для оценки влияния структуры пар трения на особенности их поведения при трении нами проведены исследования поверхностей трения до и после их взаимодействия. Все эксперименты проведены на оборудовании, предоставленном фирмой «Аналитинтек» и выполнены на цифровом микроскопе Keyence VHX-5000, позволяющем получать данные с разрешением до 1 Å.



Рис. 1 Зависимость коэффициента трения от нормальной нагрузки при трении пары сталь-сталь по схеме: а – полусфера – усечённая полусфера; б – полусфера – полусфера; в – диск – плоскость



Puc. **2.** Зависимость коэффициента трения от: *a* – скорости вращения; *δ* – присутствия CM; *в* – температуры в зоне трения. Схема трения во всех экспериментах полусфера – полусфера. Нагрузка при трении 0,5 кН

Характер износа (рис. 3 *а*, *б*) поверхности подтверждает факты переноса медных частиц на поверхность стали. Видны частичные медные вкрапления в поверхность стали, т.е. обеспечивался избирательный перенос. Там также видно, что группа атомов меди в процессе трения «перешла» на поверхность стали. Характерный размер медных вкраплений в среднем составил порядка 10 – 30 нм. На рис. 3. *в*, *г* представлены результаты оценки поверхностных характеристик контактирующих пар трения. Из них можно заключить, что в результате «избирательного переноса» неровности стальной поверхности частично сглаживаются, а частично заполняются медными «вкраплениями». Для контроля микрогеометрии использованных в исследовании стальных образцов нами использовались методика, представленная в [16], по которой используется непараметрический подход к оценке топографии поверхности. В табл. 2 подставлены среднеарифметические значения для трёх профилей, снятых на одном и том же участке поверхности, для которого определены поверхностиы критерии [16, 17].



Рис. 3 Внешний вид поверхности трения: *а* – до трения, *б* – после трения, *в* – профилограмма стальной поверхности до трения, *е* – после трения

Анализируя результаты эксперимента необходимо отметить, что отличия среднестатистических параметров шероховатости [17] R_a и R_z для профиля и для поверхности находятся в рамках погрешности. Значения экстремальных критериев, например, R_{max} , для профилей на 5 – 15 % ниже, чем для поверхностей. *Таблица* 2.

Участок	Профильные критерии, мкм			Поверхностные критерии, мкм		
поверхности	Ra	Rz	R _{max}	Rα	Rz	R _{max}
до трения	0,158	0,221	1,35	0,16	0,22	1,36
после трения	0,150	0,201	1,30	0,15	0,20	1,32

Сравнительные данные профильных и поверхностных критериев для стали до и после трения

Г

По результатам трибологических исследований установлено, что:

 Представлены сравнительные данные трибологических испытаний композиционных материалов для различных режимов трения. По результатам эксперимента показано, что с увеличением нагрузки интенсивность изнашивания растёт, коэффициент трения увеличивается; на основе анализа полученных экспериментальных зависимостей выявлены основные факторы, влияющие на процесс трения.

2. На основе изучения морфологии и состава поверхностей трения и продуктов изнашивания установлено, что в диапазоне исследованных нагрузок изнашивание исследуемых образцов из стали с медным напылением, происходит преимущественно по адгезионному механизму.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Мизматгиз. 1960 г. 472 с.
- Мусалимов В.М., Валетов В.А. Динамика фрикционного взаимодействия. СПб: СПбГУ ИТМО. 2006 г. 191 с.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ FE-AL, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE FE-AL SYSTEM COATINGS, OBTAINED WITH HIGH ENERGY EFFECTS

Шморгун В. Г., Слаутин О. В., Кулевич В. П.

Shmorgun V. G., Slautin O. V., Kulevich V. P.

Россия, Волгоградский государственный технических университет, email: mv@vstu.ru

Предложена технологическая схема получения покрытий из алюминидов железа на поверхности стали, включающая двойную термообработку сваренного взрывом биметалла АД1+Ст3 по режимам твердо- и жидкофазного взаимодействия. Изучены фазовый состав и свойства полученных покрытий после высокотемпературных нагревов.

A technological scheme for obtaining coatings from iron aluminides on the surface of steel is proposed. It includes a double heat treatment of the bimetal AD1 + St3 welded by the explosion in the modes of solid- and liquid-phase interaction. The phase composition and properties of the resulting coatings after high-temperature heating have been studied.

Алитирование стали позволяет повысить ее коррозионную стойкость, износостойкость и обеспечивает высокую теплопроводность покрытия при его малой плотности [1-3]. Повышение эксплуатационных характеристик покрытия достигается исключением из его структуры хрупких интерметаллидов, таких как Fe₂Al₅, FeAl₃ и FeAl₂, которые вызывают растрескивание и, соответственно, снижение защитных свойств [1, 4]. Высокой жаростойкостью обладают алюминиды FeAl и Fe₃Al [1, 5], поэтому на стадии получения покрытий необходимо предусмотреть технологические приемы, обеспечивающие присутствие FeAl и Fe₃Al в их составе.

Термообработка (TO) сваренного взрывом биметалла алюминий АД1 + сталь Ст3 при температуре твердофазной диффузии (620 и 640 °C) приводит к образованию на межслойной границе зоны взаимодействия (3B) с большим количеством трещин, пор, и участков несплошности. Увеличение времени TO приводит к изменению средней толщины 3B, повышению разнотолщинности прослоек, входящих в ее состав, и количества дефектов. 3B состоит из двух прослоек (FeAl₃ со стороны алюминия и Fe₂Al₅ со стороны стали) микротвердостью ~ 12 ГПа.

Увеличение температуры ТО до 660 °С меняет характер диффузионного взаимодействия с твердофазного на жидкофазное. При этом интенсифицируются диффузионные процессы, растет толщина и меняется внешний вид 3В. Со стороны алюминия формируется прослойка, представляющая собой механическую смесь интерметаллида FeAl₃ с алюминием, а со стороны стали – интерметаллид Fe₂Al₅. Граница 3В со сталью представляет собой «пальцы» [1] растущие в сталь, что связано с особенностями кристаллической структуры Fe₂Al₅ [1, 6]. Микротвердость прослойки Fe₂Al₅ после жидкофазного взаимодействия составляет ~ 11 ГПа, а прослойки Al+FeAl₃ – 6,5 ГПа.

Для механического отделения непрореагировавшего слоя алюминия и формирования интерметаллидного покрытия на поверхности стали в настоящей работе было предложено провести повторную TO образцов, полученных при жидкофазном взаимодействии, по режиму твердофазного взаимодействия (640 °C). Повторная TO привела к образованию на границе с интерметаллидом Fe₂Al₅ магистральной трещины, по которой и происходит отделение алюминия с получением на поверхности стали покрытия из интерметаллида Fe₂Al₅ постоянной толщины.

ТО полученных покрытий при температуре 1100 °С приводит к трансформации их структуры и фазового состава, а, соответственно, и их свойств. Содержание алюминия в поверхностном слое снижается с 73 до 68 % ат., что ведет к изменению его фазового состава с Fe₂Al₅ до Fe₂Al₅+FeAl₂.

При малых временах выдержки между сталью и слоем Fe₂Al₅ (твердость которого снижается до 10 ГПа) образуется переходная зона, состоящая из двух прослоек, разделенных между собой пористой границей. По мере увеличения времени выдержки толщина этой зоны растет. Первая прослойка переходной зоны представляет собой алюминид FeAl с игольчатыми включениями FeAl₂, количество которых уменьшается по мере удаления от ее поверхности. Твердость прослойки меняется от 6 до 4,5 ГПа из-за ее переменного химического состава (с 55 до 35 ат. % Al). За пористой границей, находится прослойка с фазовым составом – Fe₃Al → Fe(Al), причем видимых границ между фазами не наблюдается. Микротвердость алюминида Fe₃Al составляет 3,5 ГПа, а твердого раствора Fe(Al) – 2,5 ГПа.

После полной трансформации покрытия в нем не остается хрупких алюминидов Fe₂Al₅ и FeAl₂. Покрытие состоит из алюминидов FeAl, Fe₃Al и твердого раствора Fe(Al). Пористая граница, разделяющая переходную зону на две прослойки, является границей фаз FeAl и Fe₃Al, и расположена там, где ранее находилась граница Fe₂Al₅ и стали. Ниже этой границы присутствует большое количество включений сульфидов марганца, которые присутствуют в большом количестве в стали Ст3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Рябов, В. Р. Алитирование стали / В. Р. Рябов. Москва : Металлургия, 1973. 239 с.
- Даненко, В.Ф. О влиянии алитирования на структуру и свойства стали Ст3 / В.Ф. Даненко, Л.М. Гуревич, Г.В. Понкратова // ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. Вып. 10. – Волгоград, 2014. – № 9 (136). – С. 30 - 34.
- Проничев, Д. В. Исследование коррозионной стойкости биметалла АД1+Ст3 / Д. В. Проничев, Л. М. Гуревич, М. Д. Трунов, В. М. Ястребов // ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. – Волгоград, 2015. – № 5 (160). – С. 24 - 28.
- Интерметаллические соединения : Пер. с англ. / Под ред. И. И. Корнилова. Москва : Металлургия, 1970.
 440 с.
- 5. Бурнышев, И. Н. Алитирование сталей в динамической насыщающей среде / И. Н. Бурнышев, Д. А. Порываев // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17. № 3. С. 364 371.
- Structure character of the Fe₂Al₅ intermetallics compound in hot dip aluminizing process / T. Heumann, N A. Dittrich // [J]. Zeitschrift Fur Metallkunde. – 1959. – C. 617 - 625.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ NI-AL / MOS₂-C C ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ON THE POSSIBILITY OF PROCESSING NI-AL / MOS₂-C COMPOSITE POWDERS BY THE METHOD OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

Щербо А.С., Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутенок Ю.А.

Shtherbo A., Talako T., Letsko A., Reutenok Yu. ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси», ул. Платонова, 41, Минск, Беларусь, тел. +375 (17) 292-63-40, e-mail:st1t2@yandex.ru

Исследованы структура и фазовый состав порошков на основе алюминидов никеля с добавками твердой смазки, полученных с использованием экзотермического эффекта взаимодействия металлов. При синтезе порошков на основе алюминида никеля химического взаимодействия металлов с исследуемыми твердосмазочными компонентами не наблюдалось. Дисульфидные включения располагались как в объёме композиционных частиц NiAl / MoS₂, так и по периферии.

Structure and phase composition of powders based on nickel and iron aluminides with solid lubricants

produced using exothermal effect of metals interaction have been investigated. No chemical interaction of metals with the investigated solid lubricant components was observed during the synthesis of nickel aluminide based powders. Disulfide inclusions were located both in periphery and in the volume of composite NiAl/MoS₂.

Введение. Для работы в космическом пространстве в условиях глубокого вакуума, когда теряется эффект смазывающего действия атмосферных газов, а высокая упругость паров исключает возможность применения многих смазок, работающих в земных условиях, перспективны композиции с твердыми смазками (MoS₂,WS₂, C, гексагональный нитрид бора и др.), например, Ti/MoS₂ [1-3].

Благодаря упорядоченной структуре и смешанному (металлическая и ковалентная/ионная) типу связи интерметаллидные соединения часто обеспечивают компромисс между свойствами металлов и керамики, особенно когда твердость и способность работать при высоких температурах важнее прочности и легкости механической обработки [4]. Однако трибологические свойства композиций на основе интерметаллидов с твердыми смазками систематически не изучались.

Благодаря высокой температуре плавления (1638 °С), высокой теплопроводности (70 Вт/(м·К)), низкой плотности (5,95 г/см³) и отличной стойкости к окислению интерметаллид NiAl является перспективным конструкционным материалом для аэрокосмической отрасли [5–9].

В работе [4, 9] показано, что NiAl имеет сравнительно высокие коэффициент трения и интенсивность изнашивания при повышенных температурах. Поэтому для работы в условиях трения скольжения перспективно использование композиций с твердыми смазками.

Целью работы является исследование возможности получения композиционных порошков на основе алюминидов никеля с твердыми смазками на основе дисульфидов с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Материалы и методы исследований. Для исследования выбрана композиция NiAl/MoS₂-C с содержанием 50 об. % твердой смазки и концентрацией алюминия в интерметаллиде 31 масс. %. Порошки были получены по двухступенчатой технологии, включающей механоактивацию (MA) в планетарной мельнице Pulverisette 6 с воздушным охлаждением, с последующим самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (CBC) в атмосфере аргона.

Структурные исследования проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (MIRA\TESCAN) с набором для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 с СиК_αизлучением (λ = 1,5418 Å).

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рисунке 1 представлена дифрактограмма композиции с содержанием твердой смазки 50 об. %. Основными идентифицированными фазами являются углерод и моноалюминид никеля, кроме этого, на дифрактограмме присутствуют незначительные следы соединения Ni₃Al. Аномально высокая интенсивность основного углеродного пика, вероятно, связана с преимущественным расположением углерода на внешней поверхности частиц порошка, что подтверждается картиной распределения элементов на поперечном сечении соответствующего образца (Рис. 2).



Рис. 1 - Дифрактограмма композиции, полученной методом CBC в реакционной смеси (Ni-31 мас.% Al)-50 об.% (MoS₂-C)



а) общий вид; б) -е) в характеристическом излучении: б) Ni; в) Al; г) C; д) Mo; е) S Рис. 2 – СЭМ-микрофотография поперечного сечения композиции, полученной методом СВС в реакционной смеси (Ni-31 мас.% Al) –50 об.% (MoS2-C)

Частицы интерметаллида имеют близкую к сферической форму. Распределение элементов на поперечном сечении синтезированных композиционных порошков свидетельствует о том, что дисульфид молибдена располагается в виде вытянутых кристаллов (толщиной до 5 мкм и длиной до 20 мкм) как внутри интерметаллидных частиц, так и по их периферии. Результаты количественного локального микрорентгеноспектрального анализа (Рис. 3, таблица 1) подтверждают отсутствие заметного химического взаимодействия между металлами и дисульфидом молибдена в процессе СВС.



Рис. 3 – СЭМ-микрофотография поперечного сечения композиции, полученной методом СВС в реакционной смеси (Ni-31% Al) /50 об. % (MoS₂-C) с точками локального MPCA

Таблица 1 - Результаты локального МРСА в точках, отмеченны	х на рисунке 1.3, композиции,
полученной методом CBC в реакционной смеси (Ni-31%Al,)/50 об.% (MoS₂-C)

Uotrop ottottop	Элементный состав, масс. %					
помер спектра	Al	S	Ni	Mo		
Спектр 1	0,39	1.,64	4,23	93,75		
Спектр 2	1,37	0,95	6,73	90,95		
Спектр 3	25,77	0,14	74,30	0,21		
Спектр 4	28,15	0,33	71,31	0,20		

Таким образом, несмотря на объемное перераспределение компонентов твердосмазочного материала при механоактивированном CBC (MACBC) в системе Ni-Al / MoS₂-C при содержании твердой смазки до 50 об. % удается синтезировать моноалюминид никеля с небольшим содержанием Ni₃Al при минимальном разложении и химическом взаимодействии твердых смазок.

Выводы. Исследована структура и фазовый состав порошков на основе алюминида никеля, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом из металлов в присутствии сложных твердых смазок MoS₂-C.

В процессе синтеза порошков ни существенного химического взаимодействия между металлами и твердой смазкой, ни образования сложных соединений, не наблюдалось, что обеспечивает возможность формирования композиционных порошков. Распределение твердой смазки в объеме материала позволяет исключить прямой контакт сульфидов с окружающей средой при последующей обработке.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Берлин, А.А. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. [Текст] / А.А. Берлин, И.Г. Ассовский. М.: Издательство: ТОРУС ПРЕСС, 2007.– 456 с.
- Цеев, Н.А. Материалы для сухого трения, работающие в вакууме: Справочник [Текст] / Н.А. Цеев, В.В. Козелкин, А.А. Гуров; Под общ. ред. В.В. Козелкина. – М.: Машиностроение, 1991. – 192 с.
- 3. Yang, J.-F. Influence of service temperature on tribological characteristics of self-lubricant coatings: A review.

[Text] / J.F. Yang, J. Hardell, B.Prakash, Q.-F. Fang. // Frontiers of Materials Science. – 2013. – Vol.7, Issue 1. – P. 28-39.

- 4. Bi, Q. High Temperature Self-Lubricating Materials [Text] / Q. Bi, Sh. Zhu, W. Liu // In: Tribology in Engineering. Chapter 7. INTECH, 2013. P. 109-134.
- Miracle, D.B. The physical and mechanical properties of NiAl [Text] / D.B. Miracle // Acta Metall. Mater. 1993.
 Vol.41. P. 649–84.
- Liu, C.T. Recent advances in ordered intermetallics [Text] / C.T Liu // Mater. Chem. Phys. 1996. Vol. 42. P. 77–86.
- Stoloff, N.S. Emerging applications of intermetallics [Text] / N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi // Intermetallics. – 2000. – Vol. 8. – P. 1313–1320.
- 8. Lasalmonie, A. Intermetallics: why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines [Text] / A. Lasalmonie // Intermetallics. 2006. Vol. 14. P. 1123–1129.
- Ozdemir, O. Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis [Text] / O. Ozdemir, S. Zeytin, C. Bindal // Wear. - 2008. - Vol. 265. - P. 979-985.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ САМОЙ ЛЁГКОЙ КВАДРАТНОЙ И КУБИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ ЯЧЕЙКИ В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

DETERMINATION OF PARAMETERS OF THE LIGHT SQUARE AND CUBIC POWER CELL IN COMPOSITE MATERIAL

Якимова Е.И., Лебедев В.В.

Yakimova E.I., Lebedev V.V.

Россия, ФГБОУ ВО Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Мытищинский филиал, Liz652330@yandex.ru, Lebedev_v_2010@mail.ru

В работе изучены два вида силовых арматурных ячеек в композиционном материале. С позиции минимизации массы перекрытия изучены квадратная и кубическая ячейки. Математически задача свелась к поиску самой короткой линии для соединения четырёх вершин квадрата или восьми вершин куба. Если известна форма соединительной линии, то можно определить её характеристики. Однако оптимальная форма линии не известна. Определить форму соединительной линии предложила А.И.Драцкая на основе аналогии с мыльными плёнками, натянутыми на проволочный кубический каркас, то есть на основе теории минимальных поверхностей. Теоретические результаты очень хорошо совпали с экспериментальными данными.

Two types of reinforcing bars in a composite material have been studied. From the position of minimizing the mass of the overlap, square and cubic cells are studied. Mathematically, the problem has been reduced to finding the shortest line for joining four vertices of a square or eight vertices of a cube. If the shape of the connecting line is known, its characteristics can be determined. However, the optimal shape of the line is not known. AI Dratskaya proposed to determine the shape of the connecting line on the basis of an analogy with soap films stretched on a wire cube skeleton, that is, on the basis of the theory of minimal surfaces. The theoretical results coincided very well with the experimental data.

В работах А.И.Драцкой экспериментальным методом была решена математическая задача о соединении четырёх вершин квадрата самой короткой линией [1-3]. Эта задача актуальна как для макросистем в строительстве, так и для микроструктур в композиционных материалах. Одним из основных свойств материала является его средняя плотность. В структуре композиционного материала часто применяют арматурный каркас и наполнитель. Арматурный каркас выполняется в виде повторяющихся одинаковых

элементарных ячеек. В этой работе изучены два вида силовых арматурных ячеек – квадратный каркас и кубический каркас. Обе эти ячейки изучены на предмет минимизации массы арматурного перекрытия.

Первая задача сводится к соединению четырёх вершин квадрата самой короткой линией. Пусть длина стороны квадратной ячейки равна *a*. Тогда перекрытие ячейки по периметру приведёт к длине соединительной линии 4*a*. Если применить диагональное перекрытие, то общая длина линий составит $2\sqrt{2}a \approx 2,828a$, то есть на 35,4% меньше перекрытия по периметру. Нельзя ли сделать соединительную линию короче? Для решения этой задачи надо рассмотреть основы топологии соединительной линии. При перекрытии по периметру линия не содержала соединительных узлов, не считая соединения начала с концом. При диагональном перекрытии появился один узел в середине, в котором сходятся четыре отрезка. Поиск других видов линий затруднён. А.И.Драцкая предложила искать вид оптимальной линии экспериментально на основе опытов с мыльными плёнками, натянутыми на проволочный кубический каркас, то есть на основе теории минимальных поверхностей. На рис.1 показан вид мыльной плёнки, натянутой на проволочный кубический каркас. В центре кубика образовался маленький пустой квадрат



Рис.1. Вид мыльной плёнки, натянутой на кубический каркас

Если посмотреть на эту структуру сбоку, так чтобы маленький пустой квадрат в середине был виден отрезком, то получится «жучок», то есть линия из пяти отрезков. В этой топологии два узла, в каждом из которых сходятся по три отрезка. А.И.Драцкая с помощью нитки и линейки изучила эту линию и определила оптимальную длину перемычки для минимизации общей длины пяти отрезков. Экспериментально получилось, что длина перемычки должна составлять 24 см при стороне квадрата 60 см, то есть 0,4*a* при инструментальной ошибке измерений 4%. С добавлением систематической и методической ошибок.

Точное аналитическое решение этой задачи можно провести методами математического анализа. Для этого надо сформировать целевую функцию и применить необходимое и достаточное условия экстремума. На рис.2 показан вид оптимальной соединительной линии, опредёлённый А.И.Драцкой под руководством А.А.Скворцовой.



Рис.2. Вид самой короткой линии для соединения четырёх вершин квадрата

Целевая функция определяет длину этой соединительной линии из пяти отрезков в зависимости от угла α наклона отрезка, исходящего из вершины квадрата к его стороне, перпендикулярной центральной перемычке. При таком аргументе длина линии состоит из суммы длин четырёх отрезков, выраженных через полудлину стороны, и длины одного центрального отрезка – стороны квадрата за вычетом двух одинаковых частей. Получаем следующую целевую функцию $L(\alpha) = 4 \frac{a}{2cos\alpha} + a - 2 \frac{a}{2} t g \alpha = \frac{2a}{cos\alpha} + a - a \cdot t g \alpha$. Применяя необходимое условие экстремума $\frac{dL(\alpha)}{d\alpha} = 0$, получаем аргумент-угол $\alpha = 30^{\circ}$, который проверяем на достаточное условие экстремума и доказываем, что это локальная точка-минимум. При этом значении угла \propto длина соединительной линии из пяти отрезков будет равна $\approx 2,73a$, то есть на 3,4% меньше диагонального соединения. Оптимальная длина перемычки равна $\approx 0,423a$. Следовательно, абсолютная ошибка экспериментальных результатов А.И.Драцкой составила $\approx 0,024a$, а относительная ошибка 5,7%, что сопоставимо со школьными измерительными инструментами класса точности 4.

Первый вывод. Если каркас композиционного материала состоит из повторяющихся квадратов, то замена диагонального перекрытия «жучком» уменьшает массу арматуры более чем на 3,4%, что особенно существенно для авиации и космонавтики.

Вторая задача сводится к соединению восьми вершин куба самой короткой линией. Вид этой линии тоже определяется результатами опытов с мыльными плёнками на проволочном кубическом каркасе и показан на рис.3.



Рис.3. Вид самой короткой линии для соединения восьми вершин куба

Задача решена методом поиска экстремума функции одной переменной, за которую принята длина стороны маленького квадрата в центре куба.

Результат решения задачи.

Длина стороны маленького квадрата равна $x = \frac{2-\sqrt{2}}{2}a \approx 0,293a$.

Длина линии такой формы равна $L_{min} = 2(2 + \sqrt{2})a \approx 6,828a$.

Второй вывод. Масса предложенного перекрытия кубической области на 1,5% меньше диагонального перекрытия восьми вершин куба длиной $\approx 6,93a$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Структуры на основе минимальных поверхностей /// Международная школа конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», 20-23 сентября 2016. Казанский (Приволжский) федеральный университет. Казань: Изд. К(П)ФУ, 2016. С.228. Эл. ресурс: http://media.wix.com/ugd/14a693_b2c3ef2616904b0e83da5ff924c337a3.pdf
- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Минимальные кубические структуры из стержней и плёнок / Х Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах». – Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 24-29 октября 2026. – Секция «Новые материалы и технологии». – С.47-48. – Электронный ресурс: http://ysc.spbstu.ru/forum2016/Forum2016.pdf
- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Минимальные кубические ячейки из стержней и плёнок для композиционного материала / 59-я Всероссийская научная конференция с международным участием. – МФТИ-ФАЛТ, г. Жуковский, Московская область. – 21-26 ноября 2016 – Секция «Прочность летательных аппаратов». – Доклад 1505. – Электронный ресурс: http://conf59.mipt.ru/static/reports pdf/1505.pdf

ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА EFFECT OF SYNTHETIC CALCIUM SILICATES ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF FINE-GRAINED CONCRETE

Ярусова С.Б.^{1,2}, Гордиенко П.С.¹, Козин А.В.³, Жевтун И.Г.¹, Перфильев А.В.¹

Yarusova S.B.¹², Gordienko P.S.¹, Kozin A.V.³, Zhevtun I.G.¹, Perfilev A.V.¹

Россия, 1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

2 - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС)

3Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ)

E-mail: yarusova_10@mail.ru

В работе исследовано влияние добавок на основе игольчатых гидросиликатов кальция (ксонотлита и тоберморита) и волластонита, полученных из отходов борного производства при автоклавном синтезе при температуре 220 °C, на прочность мелкозернистого бетона. Показано, что при введении гидросиликатов кальция и волластонита наблюдается увеличение прочностных характеристик бетона. После тепловлажностной обработки и после 28 суток твердения при нормальных условиях максимальное увеличение прочности наблюдается при введении 4 % масс. гидросиликатов кальция и волластонита.

The effect of additives based on acicular calcium hydrosilicates (xonotlite and tobermorite) and wollastonite obtained from boron production waste under autoclave synthesis at temperature 220 °C on the strength properties

of fine-grained concrete was studied. It was shown that the addition of calcium hydrosilicates and wollastonite increases the strength characteristics of concrete. After heat and moisture treatment and after 28 days of hardening under normal conditions, the maximal increasing of strength was observed in case of introducing of 4 mass. % calcium hydrosilicates and wollastonite.

Гидросиликаты кальция nCaO·mSiO₂·pH₂O и волластонит Ca₆Si₆O₁₈ нашли широкое применение при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод [1, 2]. Учеными из разных стран проводятся исследования по разработке оптимальных способов получения силикатов кальция из доступного природного и техногенного сырья.

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с рядом российских университетов и армянскими учеными активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки отходов производства борной кислоты (борогипса) с получением гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений [3]. Показана возможность использования добавки на основе волластонита и псевдоволластонита, полученной из борогипса, при производстве бетона [4, 5]. Продолжением работ стало получение гидросиликатов кальция и волластонита с игольчатой формой частиц автоклавным способом в температурном диапазоне 180–220 °С [6, 7].

Целью данной работы является исследование влияния добавок на основе игольчатых гидросиликатов кальция (ксонотлита и тоберморита) и волластонита, полученных из борогипса при автоклавном синтезе (220 °C), на прочность мелкозернистого бетона.

Для получения гидросиликатов кальция борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве компании Parr Instrument (USA) 4848 при температуре 220 °C в течение 3 ч. Для получения волластонита осадок после автоклавной обработки обжигали в интервале температур 900–1000 °C в течение 1 ч.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе синтезированного образца обнаружены кристаллические фазы непрореагировавшего безводного сульфата кальция CaSO₄, тоберморита Ca₅(OH)₂Si₆O₁₆·4H₂O и ксонотлита Ca₆[Si₆O₁₇](OH)₂. Удельная поверхность полученного осадка составляет 30.7 м²·г⁻¹. После обжига при 900 °C в составе образца обнаружены кристаллические фазы непрореагировавшего безводного сульфата кальция CaSO₄ и волластонита триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654) с параметрами кристаллической ячейки: a – 7.92580; b – 7.32020; c – 7.06530; α=90.055; ß=95.217; γ=103.426. Удельная поверхность полученного образца составляет 4.5 м²·г⁻¹. В результате обжига при 1000 °C в составе образца присутствует только фаза волластонита триклинной модификации с аналогичными параметрами кристаллической ячейки (рис.1).



Рис.1. Дифрактограммы образцов, полученных в результате автоклавной обработки борогипса: 1 – исходный образец (до обжига); 2 – после обжига при 1000 °C

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученные образы, как исходный, так и после обжига, состоят из агломератов наноразмерных частиц, имеющих преимущественно игольчатую форму (рис.2). Однако после обжига наблюдается уплотнение сростков игольчатых частиц (рис.2 в, г). После обжига при 900 и 1000 °С в морфологии частиц существенных различий не наблюдается.

Полученные добавки на основе гидросиликатов кальция и волластонита вводились в бетон в количестве от 2 до 8 % масс. от массы цемента. Бетонные балочки, полученные в результате твердения образцов при нормальных условиях (28 суток) и после тепловлажностной обработки (ТВО) испытывали на изгиб и на сжатие на комбинированной машине (тип 1.0244 компании «Testing»).



Рис.2. СЭМ изображения микрочастиц образца, полученного в результате автоклавного синтеза, после сушки при температуре 85 ℃ (а, б) и после обжига при 1000 ℃ в течение 1 ч (в, г)

Как видно из представленной таблицы, при введении гидросиликатов кальция и волластонита наблюдается увеличение прочностных характеристик бетона. После ТВО максимальное увеличение прочности наблюдается при введении 4 % масс. для гидросиликатов кальция и для волластонита. При этом прочность возрастает при изгибе почти на 30 % для обеих добавок, при сжатии – на 19 и 24 % для гидросиликатов кальция и волластонита, соответственно. После 28 суток твердения при нормальных условиях

наибольшее увеличение прочности наблюдается при введении 4 % масс. обеих добавок. При введении гидросиликатов кальция прочность при изгибе возрастает незначительно, при сжатии – на 22 %. В случае добавления волластонита наблюдается увеличение прочностных характеристик при изгибе на 25 %, при сжатии – на 21 %. При увеличении количества обоих типов добавок до 8 % масс. наблюдается снижение прочности. Однако в случае добавления волластонита в количестве 8 % масс. значения прочности при изгибе и при сжатии остаются выше контрольных значений (без добавок).

Авторами продолжаются активные исследования взаимосвязи условий получения волластонита, его структуры, формы и размеров частиц и функциональных свойств бетона с различным количеством волластонитсодержащей добавки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: Изд-во «ИРИСБУК», 2011. 232 с.
- 2. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.
- 3. Пат. 2601608 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Способ комплексной переработки борогипса / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, О.В. Гриванова. № 2015141651/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.
- 4. Гордиенко П.С., Козин А.В., Ярусова С.Б., Згиблый И.Г. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением материалов для стройиндустрии // Архитектура и строительство Дальнего Востока: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). 2014. № 12. М : Изд-во «Горная книга», 2014. С.60–66.
- Гордиенко П. С., Козин А.В., Ярусова С.Б., Степанова В.А., Гуляев В.Т. Влияние добавки на основе синтетического волластонита на функциональные свойства бетона // Материалы 14-й Международной научно-практической конференции по проблемам экологии и безопасности «Дальневосточная весна – 2016», 28 апреля 2016 г., г. Комсомольск-на-Амуре. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВО «КнАГТУ», 2016. – С. 90–93.
- 6. Пат. 2595682 Российская Федерация, МПК С01В 33/24; С30В 7/10; С30В 29/34; С30В 29/62; В82В 3/00; В82Ү 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун. № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015 ; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.
- 7. Yarusova S.B., Gordienko P.S., Sharma Y.C., Perfilev A.V., Kozin A.V. Industrial waste as raw material for producing synthetic wollastonite in Russia // International Journal of Environmental Science and Development. 2017. Vol.8. № 1. pp. 1–5.

Секция 6 Конструкционные материалы

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПЕНОПЛАСТОВ EMPLOYMENT OF SECOND RUNNINGS OF POLYETHYLENETERPHTHALATE FOR PRODUCING OF CONSTRUCTIONAL FOAMS

Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Alikin M.B., Litosov G.E., Panfilov D.A., Dvorko I.M. Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) e-mail: alikinmix@gmail.com

Исследования в области применения продуктов деструкции полиэтилентерефталата (ПЭТ) в качестве модификатора конструкционных пенопластов специального назначения на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО). Синтез смолы на основе НФФО с добавлением ПЭТ в роле модификатора позволяет получать пенопласты с высокой механической прочностью. Перспективность обусловлена доступностью и дешевизной сырьевой базы, достаточно простой технологией получения, высоким процентом переработки ПЭТ отходов. В настоящей работе представлены синтез, характеристики и некото-рые свойства пеноматериалов на основе НФФО.

Research in the field of the use of degradation products of polyethylene terephthalate (PET) as a modifier of structural foams for special purposes based on novolac phenol-formaldehyde oligomers (NFFO). Synthesis of resin based on NFFO with addition of PET in the form of a modifier makes it possible to obtain foams with high mechanical strength. Perspective is due to the availability and cheapness of the raw material base, simple enough technology to produce, high percentage of PET waste recycling. In the present work, synthesis, characteristics and some properties of foams based on the NFFO are presented.

Потребление упаковочных материалов из полиэтилентерефталата (ПЭТ) растёт с каждым годом. Это приводит к увеличению трудно разлагаемых отходов, что давно стало серьезной экологической проблемой. Сегодня актуальными задачами полимерной промышленности являются: забота об экологии, а также снижение затрат на производство полимеров.

Результаты исследований показывают перспективность получения различных олигоэфиров путем химической деструкции ПЭТ, и их применения для модификации олигомеров, и полимеров. Одним из важных и интересных направлений является получение олигомерных вспениваемых композиций на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО) с добавлением ПЭТ в роли модификатора для дальнейшего изготовления из них термореактивных конструкционных пенофенопластов с высокой механической прочностью. Перспективность обусловлена доступностью и дешевизной сырьевой базы, достаточно простой технологией получения, высоким процентом переработки ПЭТ отходов.

Для изучения использовали новолачный олигомер марки СФ-0112 и бытовые отходы ПЭТ в виде измельчённых хлопьев. Синтез проводили в реакторе при температуре 230-250°С в среде инертного газа с применением диацетата цинка в качестве катализатора. Содержание ПЭТ составляло от 4 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. НФФО. Полученные продукты представляли собой хрупкие смолы. Можно предположить, что в реакторе одновременно происходят два процесса: химическая деструкция ПЭТ до образования олигомерных продуктов и их частичное присоединение к цепям новолачного олигомера. Возможные схемы химического взаимодействия предполагаемых фрагментов новолачного олигомера и продуктов деструкции ПЭТ представлены на рисунке 1:



Рис.1. Схема реакции взаимодействия НФФО и фрагментов деструктированного ПЭТ

Исследование зависимости температуры каплепадения по Убеллоде от содержания модификатора (таблица 1) позволило выявить, что с увеличением количества ПЭТ показатель растёт, что можно объяснить нарастанием разветвленности олигомера, а время желатинизации значительно снижается за счет образования более разветвленных олигомерных продуктов.

Содержание ПЭТ, мас.ч. на	Температура каплепадения	Время желатинизации
100 мас.ч. НФФО	по Уббелоде, °С	при 150°С, с
0	105-108	72-80
4	129-132	56-60
10	138-142	35-40
50	150-153	8-11
100	-	6-9

Таблица 1 - Свойства модифицированных НФФО

Стабильность пузырьков пены в процессе их роста обусловлена эластичностью и реологическими свойствами материала. Для того чтобы выдержать локальные деформации без разрыва, материал должны обладать способностью повышать свое поверхностное натяжение в случае локальных растяжений и уменьшать его при локальных сжатиях. Благодаря модификатору ПЭТ эластичность увеличивается, а материал приобретает высокую механическую прочность.

Анализ данных физико-механических испытаний (Рис. 2) свидетельствует об увеличение прочности пенопластов на основе модифицированного НФФО на 10-20% в сравнении с немодифицированным при введении 4-10 мас.ч. ПЭТ, и сохранение величины разрушающего напряжения при сжатии и статическом изгибе при добавлении 50-100 мас.ч.



Рис.2. Зависимость прочности пеноматериала ПН от содержания вторичного ПЭТ в составе новолачного олигомера

Таким образом, результаты, полученные при исследовании материала ПН, позволяют сделать следующие выводы:

полученный материал имеют высокую механическую прочность;

связующее ПН получали в одну стадию одновременной загрузкой ПЭТ и НФФО в реактор;

предлагаемый метод позволяет утилизировать до 100 мас.ч. ПЭТ на 100 мас.ч. НФФО, что позволяет решить основные задачи, а именно: возможность использования отходов ПЭТ, а также снижение затрат на производство полимеров.

Полученные данные показали перспективность утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата данным разработанным способом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ INFLUENCE OF LOW-ALLOYING REFRACTORY METALS ADDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CR-NI ALLOY AT VARIOUS TEMPERATURES

Варламова С.Б., Трушникова А.С., Бутрим В.Н., Разумовский И.М., Каширцев В.Н., Перминова Ю.С. Varlamova S.B., Trushnikova A.S., Butrim V.N., Razumovskii I.M., Kashirtsev V.N., Perminova Y.S. *ОАО «Композит», 4, ул. Пионерская, г. Королёв, Московская область, Россия, sbvarlamova@gmail.com*

Для повышения механических свойств хромоникелевого сплава X65HBΦT (Cr-33Ni-2W-0,3Ti-0,3V, масс. %) (сплав I) с двухфазной α-γ структурой при высокой температуре на основании результатов расчета из первых принципов использованы малолегирующие добавки (до 0,5% масс.) Nb, Ta, Hf, Zr (сплав II).

Показано влияние малых добавок на механические свойства конструкционного хромоникелевого сплава X65HBФТ при 20, 900 и 1080°С. Изучена микроструктура образцов сплавов I и II после испытаний на растяжение при разных температурах в зонах разрушения, равномерной деформации рабочей части, а также в недеформированной зоне.

Изучено влияние малых добавок на микроструктуру сплавов. Выявлены изменения морфологии структурных составляющих (фаз) в зависимости от температуры и степени деформации.

Based on the first principle calculations the low alloying additions (up to 0,5 mas. %) of refractory metals (Nb, Ta, Hf, Zr) were used to increase mechanical properties of two-phased γ - α Cr-Ni alloy (Cr-33Ni-2W-0,3Ti-0,3V mas. %).

The present report demonstrates the effect of low alloying additions on mechanical properties of Cr-Ni alloy at following temperatures: 20, 900 and 1080°C. The microstructure of both base and experimental alloy I and alloy II, respectively, after tensile tests at different temperatures of rapture zone, zone of equilateral deformation and undeformed zone is presented.

The effect of low alloying additions on the microstructure is performed. Changes of structure components morphology depending on the temperature and deformation degree are detected.

Хромоникелевые сплавы являются уникальными двухфазными конструкционными материалами, сочетающими в себе прочную, но хрупкую составляющую – твердый раствор на основе хрома (α-фаза), и менее прочную, но пластичную составляющую – твердый раствор на основе никеля (γ-фаза). Структура сплава представляет собой естественный композит, благодаря которой сплав обладает технологической пластичностью при изготовлении полуфабрикатов и обладает жаропрочностью и жаростойкостью при эксплуатации. Известно, что пластическая деформация и разрушение, в основном, определяются γ-фазой, и зарождение и распространение микротрещин происходит внутри прослоек γ-фазы [1, 2, 3, 4, 5].

Поскольку техника нового поколения требует повышения жаропрочности конструкционных материалов, была предпринята попытка повысить жаропрочность хромоникелевого сплава X65HBФT за счёт упрочнения фазы на основе никеля.

В работах [6, 7] был проведен расчет на основе первых принципов, в ходе которого было установлено, что добавки таких переходных металлов, как Nb, Ta, Hf, Zr позволяют изменять показатели прочности и пластичности обеих фаз сплава I, изменяя парциальную энергию когезии, энергию сегрегаций на поверхностях раздела сплавов.

Изучены сплавы, выплавленные в вакуумно-индукционной печи с использованием чистых шихтовых материалов: сплав I (X65HBФТ) и экспериментальный сплав II составов Cr-32,7Ni-1,92W-0,3Ti-0,3V и Cr-32,8Ni-1,9W-0,37Ti-0.32V-0,2Ta-0,21Nb-0,05Zr-0,05Hf, соответственно. После выплавки для обоих сплавов был проведен электрошлаковый переплав.

С помощью РЭМ с системой энергодисперсионного микроанализа изучена структура сплавов в литом состоянии и в состоянии после горячей экструзии. Установлено, что малолегирующие добавки Та и Nb, в основном присутствовали в составе γ -фазы. Добавки Hf и Zr обнаружены не были.

Методом рентгенофазового анализа выявлено, что модифицирование сплава малолегирующими добавками приводит к увеличению периода кристаллической решетки γ-фазы, что согласуется с результатами MPCA и позволяет заключить, что малолегирующие добавки растворяются в решетке никеля.

Результаты механических испытаний на растяжение при температурах 20, 900 и 1080°С для сплава I и сплава II показывают значительное возрастание предела прочности при растяжении (σ_B, с 89 МПа до 137 МПа) и резкое снижение удлинения (с «суперпластичной» величины 136% до «нормальной» величины 20%) при 1080°С в результате введения относительно небольшого количества «малолегирующих» элементов [8].

В работе изучена микроструктура сплавов при температурах 20, 900 и 1080°С, а также микроструктура образцов после испытаний на растяжение при разных температурах в зонах разрушения, равномерной деформации рабочей части, а также в недеформированной зоне.

Показано, что малолегирующие добавки в сплаве II замедляют структурные превращения, протекающие под действием температуры и деформации, по сравнению со сплавом I (рис.).



Рис. – Микроструктура сплавов I (а, в) и II (б, г) при температурах 20°С (а, б) и 1080°С (в, г)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Перепелкин А.В., Саржан А.В., Фирстов С.А., Курдюмова Г.Г. // ФММ, 1979, т.48, в.3, с.588-593.
- Карсанов Г.В., Курдюмова Г.Г., Милман Ю.В., Пономарев Ю.Н., Саржан Г.Ф., Трефилов В.И., Фирстов С.А., Хазанова Т.П., Юшко В.Г. // ФиХОМ, 1971, № 5, с. 67-74.
- 3. Карсанов Г.В., Курдюмова Г.Г., Милман Ю.В., Саржан Г.Ф., Трефилов В.И., Фирстов С.А., Хазанова Т.П. // ФиХОМ, 1975, №6, с.77-83.
- 4. Мироненко В.Н., Аронин А.С., Васенев В.В. и др. Структура и механизм разрушения двухфазного хромоникелевого сплава при высокотемпературной деформации // ФММ. 2016. Т. 117. № 9. С. 969-976.
- 5. Адаскин А.М., Бутрим В.Н., Сапронов И.Ю. Фазовые превращения, структура и свойства сплава X65HBФT на основе хрома. Металлофизика и новейшие технологии / Metaliofiz. Novelshle Tekhnol. Украина. 2013, т. 35, № 11. с. 1001-1012.
- 6. Butrim V.N., Razumovskii I.M., Beresnev A.G., Kartsev A., Razumovskii V.I., Trushnikova A.S. Effect of alloying elements and impurity (N) on bulk and grain boundary cohesion in Cr-base alloys // Advanced Materials Research, 2015, v. 2229, p. 569-574.
- 7. Razumovskiy V.I., Lozovoi A.Y., Razumovskii I.M. First-principles-aided design of a new Ni-base superalloy: Influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion // Acta Materialia, 2015, v. 82, p.369-377.
- 8. Viktor Butrim, Vsevolod Razumovskiy, Aleksandr Beresnev, Anna Trushnikova, Igor Razumovskii Effect of number of transition metals on the cohesive properties of Cr-Ni-base alloys // Material Science Forum, 2016, v. 879, p.1998-2002.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ПОРШНЕЙ ДВС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

THE TECHNOLOGY OF MANUFACTURING BLANKS DISNEY INTERNAL COMBUSTION ENGINE USING ADAPTIVE CONTROL SYSTEM OF TECHNOLOGICAL PROCESS

Денисов М.С.

Denisov M.S.

Россия, Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н.Г. Столетовых, denisovmaxim90@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований, направленные на формирование однофазной мелкозернистой структуры заготовок поршней в процессе их производства методом литья с кристаллизацией под давлением. Получение заготовки осуществляется на гидравлическом прессе ПЛД-300 с усилием запирания в цилиндре 300 тонн; величина давления накладываемого на металл 500 МПа. В качестве исходного материала для изготовления заготовки поршня используется высокопрочной алюминиевый сплав В95. Управление процессом осуществляется с помощью адаптивной системы управления с эталонной моделью.

Объектом исследования является процесс получения литых заготовок без дефектов газо-усадочного происхождения, без объемной и дендритной ликвации, с равномерной плотной структурой в заготовках Ø90x57 мм.

Abstract

The results of studies aimed at the formation of single-phase grain structure of workpieces of the pistons in the process of their production by casting with crystallization under pressure. Slugging is carried out on a

hydraulic press PLP-300 with locking force in the cylinder of 300 tons; the amount of pressure applied to the metal equal to 500 MPa. As starting material for the manufacture of the workpiece of the piston is used high-strength aluminum alloy V95. Control of the press is carried out using adaptive control system with reference model.

The object of study is the process of obtaining castings without defects, gas-shrinkage origin, without the bulk and dendritic segregation, with uniform dense structure in the blanks Ø90x57 mm.

Введение

Поршень является одной из самых нагруженных деталей двигателя. В данном классе изделий уровень механических свойств достигается за счет применения той или иной технологии их производства. В зависимости от технических и экономических требований, предъявляемых к поршню ДВС, выбирается конструкция, и что наиболее важно, способ его изготовления [1,2].

Существующий технологический процесс состоит из следующих операций: 1) получение исходной заготовки – слитка; 2) протяжка на молоте; 3) осадка на конус; 4) осадка; 5) заготовительная штамповка; 6) предварительная штамповка; 7) окончательная штамповка; 8) механическая обработка [3,4].

Предлагается сократить количество операций до трех: 1) получение исходной заготовки; 2) изостатическая штамповка; 3) механическая обработка.

Основная часть

Предварительные исследования показали, что сжимаемость жидкого металла достигает 12,4 %. Предварительные эксперименты показали, что на первом этапе давление необходимо для заполнения полости формы металлом, далее в течение 8-10 с жидкий металл, не оказывая заметного сопротивления, сжимается ~ 10%, после чего следует фаза медленного изменения объема в течение 80...100 с, зависимость имеет характер, близкий к линейному. Таким образом предлагается накладывать давление в три фазы:

заполнение камеры опрессовки металлом;

опрессовка жидкого металла;

опрессовка кристаллизирующегося металла.

На первой фазе давление на жидкий на металл невысокое ~ 40-50 МПа, после точки перегиба оно нарастает до ~ 400МПа (вторая фаза), на последней фазе опрессовки давление достигает 500 МПа, и только при этом давлении возможна дальнейшая опрессовка. Обращает на себя внимание тот факт, что на первых двух фазах коэффициент сжимаемости ε = 10%, что значительно выше объемной усадки; за точкой перегиба (третья фаза) прирост ε = 2,3...2,4%.

Установленная закономерность существенно расширяет представления о поведении жидкого металла в условиях наложения статического давления, но не в полной мере раскрывает его свойства как объекта управления (ОУ). Для создания эффективной системы управления наложением давления необходимо определить также значения параметров, которые определяют свойства объекта [5,6].

Знание закона изменения сжимаемости того или иного металла позволяет с большой точностью построить систему управления процессом [7].

Получение высококачественной металлопродукции достижимо на основе контроля параметров обработки информации и принятия решений для организации управления процессом [8,9]. Поэтому необходимо при исследовании процессов определить значимые факторы и их влияние на свойства отливок, и на основе математического описания определить законы управления. Таким образом, разрабатываемая система управления с полным правом может быть отнесена к классу *самонастраивающихся систем с эталонной моделью (СНС с ЭМ)* [10]. В данном случае эталонной моделью является кривая изменения давления во времени (см. рис. 1).



Рис. 1. Кривая изменения давления во времени,

Разработка системы управления процессом литья с кристаллизацией под давлением (ЛКПД) Адаптивные системы с эталонной моделью – это системы, которые работают по принципу прямого адаптивного управления [11] (см. рис.2).



Рис.2. Адаптивная система с эталонной моделью

Синтез адаптивной системы с эталонной моделью предлагается осуществить методом Ляпунова. Второй метод Ляпунова позволяет узнать, стабильно ли состояние равновесия нелинейной системы $\dot{x}(t) = f[x(t), t]$, не находя соответствующего системе решения уравнения. Метод основан на построении скалярной функции с известными свойствами V(x, t) и дальнейшем анализе производной по времени V(x, t) в решениях системы [12].

Воспользуемся вторым методом Ляпунова. Исходя из этого метода, если удаётся найти такую функцию Ляпунова *V(x, t)*, что

V(x, t)>0, если $x \neq 0$ $\dot{V}(x, t)<0$, если $x \neq 0$ $V(x, t) \to \infty$, если $|x| \to \infty$ V(x, t) = 0, если x = 0тогда состояния равновесия x = 0 является асимптотически стабильным. Если функция V(x, t) задана

где P – давление в гидроцилиндре, t – время

отрицательно частично, то состояние равновесия *x* = θ только стабильно.

Этапы синтеза:

Выбор типа главного регулятора и структуры

Составить уравнение ошибки, которое представимо в виде:

 $\dot{e}(t) = f_e[e(t)] + g_e[p(t)]$

Составить функцию Ляпунова:

$$V(e,p) = f_e[e(t)] + g_e[p(t)]$$

Вычислить производную от функции Ляпунова *V(е, р)* по времени по траектории из уравнения ошибки:

$$\dot{V}(e,p) = \dot{f}_e[e(t)] + \dot{g}_e[p(t),\dot{p}(t)]$$

и проанализировать полученный результат. При помощи выражения $\dot{g_e}[p(t),\dot{p}(t)] = 0$ находят алгоритмы настройки параметров регулятора.

Формирование алгоритмов настройки адаптивного регулятора и при необходимости также модификация. Алгоритмы настройки имеют вид:

$$p(t) = -\dot{G}e(t)s^{T}(t)$$

Результаты экспериментов

Обработку кристаллизующегося металла проводили на прессе ПЛД-300 с усилием запирания в цилиндре 300 тонн. Величина накладываемого давления на металла составляла 500 МПа. Управление технологическим процессом осуществлялось с помощью адаптивной системы управления с эталонной моделью.

Сравниваются микроструктуры сплава B95 полученного по разработанной технологии (рис.3) и микроструктура того же сплава полученного по традиционной технологии (рис. 4)



Рис. 3 Микроструктура алюминиевого сплава В95 обработанного по разработанной технологии ×2000



Рис. 4 Микроструктура алюминиевого сплава В95 полученного по традиционной технологии × 2000

Механические свойства сплава после обработки по разработанной технологии в сравнении с традиционной технологией приведены в Таблицы 1.

Nº	Технология	Размер	Марка	<i>Р</i> , МПа	HRB	σ, МПа
образц		получаемой	сплава			
а		заготовки				
1	Традиционная	Ø90x57 мм	B95	традиционна	57	228
	технология			я технология		
2	ЛКПД с использованием	Ø90x57 мм	B95	500	55	220
	СНС с ЭМ					

Таблица 1

Обозначения: P – величина накладываемого давления на металл, V – скорость наложения давления, HRB – твердость по Роквеллу, σ – временное сопротивление разрыву.

Металлографические исследования и анализ структур образцов показали (см. рис. 3,4), что благодаря используемой технологии наложения давления на жидкий металл по заданному закону удалось добиться формирования однородной структуры, структуры близкой к структуре проката. Обращает внимание размытость границ зерен. Дендритные ячейки плотно спрессованы по прямым линиям, разориентированны под углами ~ 120°, что наводит на предположение об объемном характере кристаллизации из отдельных центров, которые разрастаясь, вытесняют фазы на границы ячеек.

Контроль изменения давления на всех этапах формирования структуры должен быть направлен на поддержание таких технологических режимов, при которых легирующие элементы, по возможности, оставались в твердом растворе.

Из анализа кривой изменения давления во времени следует (см. рис. 1), что время нарастания давления до величины 500 МПа должно составлять не более 14 с, в таких условиях фиксируется такое состояние металла, когда, с одной стороны, перегрев над линией ликвидус составляет ~200К, а, с другой стороны, в твердом состоянии атомы теряют подвижность. Это состояние можно назвать квазитвердым. В этом состоянии диффузия атомов затруднена, так как межузлия, вакансии, дислокации и др. дефекты упаковки атомов при достигнутой степени сжимаемости не обладают требуемой пропускной способностью. В интервале 15...100 с протекает следующая фаза, которая связана с дальнейшим сближением атомов в условиях снижения температуры.

Результаты исследований, показывают, что применение адаптивной системы управления с эталонной моделью процессом литья с кристаллизацией под давлением обеспечивает повышение механических свойств и формирования структуры металла близкой к структуре заготовки поршня ДВС изготовленной по традиционной технологии.

Выводы

Процесс управления формированием свойств металла по заданному закону наложения давления решает проблему сближения атомов и формирования структуры металла или сплава до того, как произойдет кристаллизация. Такой эффект достигается при условии, что во время охлаждения, в результате возможного протекания диффузионных процессов, атомы не восстанавливают кристаллическую решетку. Диффузия атомов – процесс термокинетический, поэтому для сохранения полученного эффекта интервал температур, от температуры компактирования атомов, до комнатной температуры, необходимо пройти за короткий отрезок времени [13,14,15].

В этой связи, одной из задач дальнейшего совершенствования системы управления процессом является замедление движения атомов в названном интервале температур при скоростях охлаждения, характерных для реальных технологических процессов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ: (ПРОСТАВИТЬ ССЫЛКИ)

- 1. *Семенов Б.И., Бочаров Ю.Ф., Куштаров К.М.* и др. Современные технологии формообразования в твердожидком состоянии // КШПОМД. 2006. № 10. С. 3–14; № 11. С. 3–13.
- 2. *Семенов Б.И., Куштаров К.М.* Современные тенденции совершенствования технологий заготовительных производств // Металлургия машиностроения. 2003. № 2. С. 29–40; № 4. С. 26–31.
- 3. *Atkinson H.V.* Modelling the semisolid processing of metallic alloys // Progress in Materials Science. 2005. Vol. 50. P. 341–412.
- Y. Estrin, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, Ultrafine grained aluminium alloys: processes, structural features and properties, in: R. Lumley (Ed.), Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2010, pp. 468–503.
- 5. Ким, Д.П. Теория автоматического управления. Т.2. Многомерные, нелинейные, оптимальные и

адаптивные системы: Учеб. пособие. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 464 с. – ISBN 5-9221-0534-5.

- 6. Денисов М.С. «Разработка управляющей программы для процесса опрессовки поршней двигателей внутреннего сгорания», Computational Nanotechnology, 2015 №2, с. 46-50, ISSN: 2313-223X
- 7. *Баландин Г.Ф*. Теория формирования отливки: Основы тепловой теории. Затвердевание и охлаждение отливки: Учеб. для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998.
- 8. *Макаров Г.С*. Формообразование сплавов в твердожидком состоянии // Технология легких сплавов. 1996. № 5. С. 37–45.
- Денисов М.С. «Литье с кристаллизацией под давлением как способ получения металлических заготовок с элементами наноструктуры» // 6-я Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО-2016» (22-25 ноября 2016г.) г. Москва
- Денисов М.С. «Исследование процессов сжимаемости алюминиевых сплавов в процессе наложения давления на кристаллизующийся металл» // 11-ый международный конгресс «Машины, технологии, Материалы» (17-20 сентября 2014), Варна, Болгария
- Пилипенко, А.В. Адаптивная система управления нестационарным технологическим процессом формоизменения. [Текст] / А.В. Пилипенко // Информационные системы и технологии. 2011. 4/46. С. 115-119.
- Антонов, Н.В. Адаптивное управление в технических системах / Н.В. Антонов, В.А. Терехов, И.Ю. Тюкин / Учебное пособие. – СПб. Издательство С.- Петербургского Университета 2001. – 244 с
- 13. S. Sabbaghianrad, M. Kawasaki, T.G. Langdon, J. Mater. Sci. 47 (2012) 7789–7795.
- 14. E.C. Moreno-Valle, I. Sabirov, M.T. Perez-Prado, M.Yu. Murashkin, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev, Mater. Lett. 65 (2011) 2917–2919.
- 15. R. Ferragut, P.V. Liddicoat, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, A. Dupasquier, S.P. Ringer, J. Alloys Compd. 495 (2010) 391–393.

РОЛЬ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СОСRFEMNNI

THE ROLE OF STOICHIOMETRIC COMPOSITION IN THE FORMATION OF PROPERTIES OF COCRFEMNNI HIGH-ENTROPY ALLOYS

Корчуганов А.В.

Korchuganov A.V.

Российская федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), avkor@ispms.ru

В последние годы большое внимание начинает уделяться исследованию высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), которые обладают превосходными физико-механическими свойствами. Прежде всего, данные свойства обусловлены многокомпонентностью ВЭС и концентрацией химических элементов в них. Данная работа посвящена изучению влияния стехиометрического состава ВЭС СоСгFeMnNi на его структуру, фазовую стабильность и физико-механические свойства. На основе компьютерного моделирования методами молекулярной динамики и Монте-Карло рассчитаны термодинамически равновесные конфигурации сплавов СоСгFeMnNi и их свойства при заданных содержаниях химических элементов, температуре и давлении.

In recent years much attention has been paid to the study of high-entropy alloys (HEAs) which have excellent physical and mechanical properties. First of all, these properties are caused by the multicomponent
nature of HEAs and the concentration of chemical elements in them. This work is devoted to the study of the effect of the stoichiometric composition on the structure, phase stability as well as physical and mechanical properties of CoCrFeMnNi HEA. Thermodynamically equilibrium configurations of CoCrFeMnNi alloys and their properties at the given concentrations of chemical elements, temperature and pressure are calculated on the basis of computer simulation by molecular dynamics and Monte Carlo methods.

В настоящее время активно развивается перспективный подход к созданию новых материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, который основан на формировании сплавов путем смешивания пяти и более химических элементов в равных или примерно равных долях. Данные сплавы называются высокоэнтропийными (ВЭС). Материалы этого класса по многим физико-механическим свойствам (прочность, пластичность, износостойкость, коррозионная стойкость, жаропрочность, трещиностойкость, и т.д.) существенно превосходят традиционные сплавы [1].

Одной из основных причин формирования уникальных свойств ВЭС является высокая конфигурационная энтропия, вследствие которой сплав представляет собой стабильный твердый раствор. Ее величина возрастает при увеличении количества компонентов сплава, а максимальное значение достигается, если элементы находятся в равных долях. В связи с этим большое внимание уделяется изучению эквиатомных ВЭС. Однако еще большие перспективы открываются при отклонении от эквиатомного состава. Последние экспериментальные и теоретические исследования показывают, что стабильный твердый раствор в ВЭС может реализовываться в широком интервале концентраций элементов [2]. Вследствие большого разнообразия потенциально удачных комбинаций химических элементов поиск наилучшего состава является чрезвычайно актуальной задачей. Однако получение даже малого количества образцов ВЭС с разным составом и экспериментальное определение их свойств требует больших финансовых, временных и трудовых затрат. В то же время компьютерное моделирование позволяет быстро получать и обрабатывать большие объемы данных и может быть эффективно использовано для выбора перспективных сплавов, обладающих наилучшими свойствами [3].

В настоящее время достигнуты существенные успехи в нахождении перспективных композиций ВЭС. Например, сплавы системы CoCrFeMnNi характеризуются высокой прочностью, пластичностью и трещиностойкостью вплоть до криогенных температур [4]. Однако до сих пор не изучены причины проявления таких высоких свойств и не определены оптимальные соотношения химических элементов, обеспечивающие наилучшие эксплуатационные характеристики сплава.

Данная работа посвящена изучению влияния стехиометрического состава ВЭС CoCrFeMnNi на его структуру, фазовую стабильность и физико-механические свойства. Поставленные в работе задачи решались на основе компьютерного моделирования методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Для описания межатомного взаимодействия в CoCrFeMnNi использован современный многочастичный потенциал, построенный в рамках модифицированного метода погруженного атома [5]. Он с высокой степенью точности описывает параметры решетки, упругие модули, особенности структуры и энергетические параметры протяженных дефектов, а также термодинамическое поведение различных фаз материала и др., что является важным для корректного моделирования ВЭС. В расчетах использовался подход, позволяющий совместное использование методов молекулярной динамики и Монте-Карло. В рамках этого подхода случайно выбранные атомы разных сортов меняются местами в соответствии с вероятностью, определяемой химическим потенциалом элементов сплава, а релаксация атомной структуры материала проводится в рамках метода молекулярной динамики. Это позволило рассчитать термодинамически равновесные конфигурации сплавов CoCrFeMnNi при заданных содержаниях химических элементов, температуре и давлении. На основе полученного набора данных в работе изучено влияние стехиометрического состава ВЭС CoCrFeMnNi на структурные характеристики (параметр решетки, функции радиального распределения), фазовую стабильность (энергии различных фаз, конфигурационную энтропию) и физико-механические свойства (упругие модули, энергию дефекта упаковки, предел упругости, температуру плавления, коэффициенты диффузии).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10108).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. LIM X.Z. MIXED-UP METALS MAKE FOR STRONGER, TOUGHER, STRETCHIER ALLOYS // NATURE 2016, V. 533, P. 306-307
- TASAN C.C., DENG Y., PRADEEP K.G., YAO M.J., SPRINGER H., RAABE D. COMPOSITION DEPENDENCE OF PHASE STABILITY, DEFORMATION MECHANISMS, AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE CoCrFeMnNi HIGH-ENTROPY ALLOY SYSTEM // JOM 2014, V. 66, P. 1993
- 3. SENKOV O.N., MILLER J.D., MIRACLE D.B., WOODWARD C. ACCELERATED EXPLORATION OF MULTI-PRINCIPAL ELEMENT ALLOYS WITH SOLID SOLUTION PHASES // NAT. COMMUN. 2015, V. 6, ARTICLE NUMBER 6529
- 4. GLUDOVATZ B., HOHENWARTER A., CATOOR D., CHANG E.H., GEORGE E.P., RITCHIE R.O. A FRACTURE-RESISTANT HIGH-ENTROPY ALLOY FOR CRYOGENIC APPLICATIONS // SCIENCE 2014, V. 345, P. 1153-1158
- W.M. CHOI, Y. KIM, D. SEOL, BJ. LEE MODIFIED EMBEDDED-ATOM METHOD INTERATOMIC POTENTIALS FOR THE Co-Cr, Co-Fe, Co-Mn, Cr-Mn AND Mn-Ni BINARY SYSTEMS // COMPUT. MATER. SCI. 2017, V. 130, P. 121-129

ВЛИЯНИЕ ДВУХ СХЕМ РЕАЛИЗАЦИИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

DEPENDENCE OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS ON SEVERE PLASTIC DEFORMATION IN TWO TREATMENT SCHEMES

Красновейкин В.А., Москвичев Е.Н., Скрипняк В.А., Бородулин Д.А.

Krasnoveikin V.A., Moskvichev E.N., Skripnyak V.A., Borodulin D.A.

Россия, Томский государственный университет, volodia74ms@yandex.ru

По схеме равноканального углового прессования и прессования рифлением, реализующим интенсивную пластическую деформацию, были получены объемные и плоские образцы из алюминиевого сплава 1560 с ультрамелкозернистой структурой. Проведен комплекс исследований физико-механических свойств материала обработанных образцов, включающий изучение микроструктуры, фазового состава, измерение микротвердости, предела текучести и прочности при растяжении. Оба метода обработки показали общие тенденции влияния интенсивной пластической деформации на увеличение микротвердости, условного предела текучести на растяжение и повышение величины временного сопротивления при уменьшении предельных деформаций до разрушения.

In this work bulk and flat specimens of Al-Mg-based alloy 1560 with ultrafine-grained structure were obtained after processing by severe plastic deformation. Severe plastic deformation was realized in the scheme of equal channel angular pressing for bulk specimens and groove pressing for flat specimens. Both treatment methods showed general trends of the effect of severe plastic deformation on increasing of microhardness, tensile yield strength, ultimate tensile strength and reducing of ultimate tensile strain.

Высокие требования к прочности и надежности ответственных механизмов и элементов конструкций и новой техники является стимулом для развития технологий обработки конструкционных сплавов с целью повышения их прочностных свойств [1]. Технологии интенсивной пластической деформации позволяют за

счет модификации зеренной структуры сплавов варьировать величину предельных деформаций до разрушения, предела текучести и временного сопротивления разрушению. Модификация крупнокристаллической (КК) зеренной структуры, в частности, ее измельчение с помощью интенсивной пластической деформации до нано- и ультарамелкозернистого (УМЗ) состояния, открывает новые возможности для создания материалов с заданными свойствами [2]. Варьируя параметры режимов прессования, а так же подбирая программу обработки по схемам равноканального углового прессования (РКУП) и прессования рифлением (ПР) можно добиться существенного повышения прочностных характеристик материалов объемных и плоских заготовок [3-5].

В работе представлены результаты исследований влияния интенсивной пластической деформации (ИПД) на микроструктуру и физико-механические свойства крупнокристаллического алюминиевого сплава 1560 в состоянии поставки. Обработка интенсивной пластической деформацией реализована по двум схемам: равноканальное угловое прессование (РКУП) и прессование рифлением (ПР).

РКУП проводили с использованием пресс-формы с каналами, пересекающимися под углом 90° без скруглений. Геометрические особенности пресс-формы обеспечивают максимальные степени накопления пластической деформации в материале за один проход равной 115 %. Обработку проводили при температуре 593 К. Обрабатывались призматические заготовки размерами 8x8x45 мм, изготовленные из горячекатаного прутка сплава 1560 (91 % Al – 7 % Mg – 0.73 Mn - < 1.2 % - остальное). ПР проводили при многократном обжатии плоских заготовок между двумя рифлеными пресс-формами, имеющими пазы трапециевидной формы, и последующем выпрямлении до начальной геометрии. Накопление пластической деформации в пределах 116 % за один цикл происходит в области изгиба за счет больших сдвиговых деформаций. Плоские заготовки для прессования размером 120×20×1.5 мм вырезали из прокатного листа сплава 1560 (92 % Al - 6.1 % Mg – 0.59 % Mn – остальное.).

Исследование микроструктуры и текстуры образцов исследуемого алюминиевого сплава показало, что после обработки четырьмя проходами РКУП формируется однородная ультрамелкозернистая структура со средним размером зерна 3 мкм. После четырех циклов ПР в исследуемом сплаве получена бимодальная зеренная структура, состоящая из вытянутых крупных зерен размерами от 2.5 до 10 мкм и скоплений вокруг них зерен микронных и субмикронных размеров до 2.5 мкм.

Анализ экспериментальных данных выявил значительный вклад ИПД в изменение физикомеханических свойств исследуемого сплава обоими методами прессования. Определено, что после обработки сплава четырьмя проходами РКУП его микротвердость возросла в ~1.5 раза, условный предел текучести при одноосном растяжении увеличился в ~1.8 раз, временное сопротивление в ~1.4 раза по сравнению с соответствующими значениями параметров в состоянии поставки [6]. После четырех циклов обработки ПР установлено, что величина микротвердости возрастает в ~2.7 раза условный предел текучести и временное сопротивление разрушению возрастают в ~1.4 и ~1.5 раз, соответственно [7]. Эффекты упрочнения исследуемого сплава после обработки в обоих случаях сопровождаются уменьшением предельных деформаций.

Эффекты увеличения микротвердости, условного предела текучести и временного сопротивления при растяжении с одновременным уменьшением предельных деформаций до разрушения после различных схем обработки ИПД являются общей характерной особенностью исследуемого алюминиевого сплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-5914.2016.1.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sabirov I., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. et al. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: new horizons in development // Materials science and engineering: A. 2013. V. 560. P. 1-24.
- 2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение,

структура и свойства. - Академкнига, Москва. 2007. 397 с.

- Estrin Y., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Ultrafine-grained aluminium alloys: Processes, structural features and properties// Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications. 2010. pp. 468-503.
- Маркушев М.В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов//Письма о материалах. 2011. т.1. №1. С. 36-42.
- 5. Козулин А.А., Скрипняк В.А., Красновейкин В.А., Скрипняк В.В., Каравацкий А.К. Исследование физикомеханических свойств ультрамелкозернистых магниевых сплавов после интенсивной пластической деформации // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 9. С. 98-104.
- Козулин А.А., Красновейкин В.А., Скрипняк В.В., Хандаев Б.В., Ли Ю.В. Механические свойства алюминий магниевых сплавов после интенсивной пластической деформации // Современные проблемы науки и образования. - 2013. - № 6. - С. 888.
- 7. Москвичев Е.Н., Скрипняк В.А., Лычагин Д.В., Козулин А.А., Скрипняк В.В. Влияние структуры на сопротивление пластической деформации алюминиевого сплава 1560 после обработки методом прессования рифлением. Письма о материалах. 2016. Т. 6. № 2 (22). С. 141-145.

РАЗРАБОТКА КОМБИНАТОРИКИ МАТЕРИАЛОВ ПОД ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ И ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТА КОММУТАЦИОННОЙ АППАРАТУРЫ THE DEVELOPMENT OF COMBINATORIAL MATERIALS UNDER OPERATIONAL REQUIREMENTS AND THE CHOICE OF TECHNOLOGICAL MODES OF FORMATION CONTACT SWITCHGEAR

Курганов Д.С., Николюкин Ю.В., Курганова Ю.А Kurganov D. S., Nikolyukin Y. V., Kurganova, Yu. A *Россия, МГТУ им. Н.Э.Баумана, DaniLkka1@yandex.ru*

Аннотация: Объект исследования относится к электротехнике, в частности к получению разрывных контактов. Техническая задача состоит в обеспечении требуемых эксплуатационных характеристик при условии снижения переходного сопротивления и увеличения коммутационного ресурса. Данная задача решается за счет особой комбинаторики выбранных материалов и подбора режимов технологических приемов, обеспечивающих получение изделий заданной геометрии. Достижение технического результата подтверждается примерами изготовления электрических контактов, опробованных согласно всем регламентированным методикам испытаний. По итогам исследований, установлено, что опытные электрические контакты соответствуют эксплуатационным требованиям и имеют ряд повышенных характеристик в сравнении с существующими аналогами.

Abstract: The object of research relates to electrical engineering, in particular to the formation of discontinuous contacts. The technical task is to provide the required performance characteristics under the condition of reducing the transient resistance and increasing the switching resource. This task is solved due to the special combinatorics of the selected materials and the selection of modes of technological methods that ensure the production of products of a given geometry. Achievement of the technical result is confirmed by examples of making electrical contacts tested according to all regulated test procedures. According to the results of the research, it is established that the experienced electrical contacts meet the operational requirements and have a number of improved characteristics in comparison with existing analogues.

Технический результат достигается тем, что электрический контакт, включающий рабочую поверхность и

поверхность токосъёма, выполнен из композиции серебра и графита с анизотропной структурой, пластинчатые частицы которой расположены перпендикулярно рабочей поверхности контакта.

Пластины графита и пластины серебра, перфорированные до состояния сетки, спрессованы слоями, торцовая поверхность которых образует рабочую поверхность контакта, причём между каждыми двумя слоями графита проложен слой серебра. Со стороны токосъёма, каждые два слоя графита со слоем серебра между ними обернуты металлической сеткой, при этом открытые концы сетки расположены с отступом от рабочей поверхности контакта (рис. 1).



a)

б)

Рис. 1. Электрический контакт

а - контакт со стороны рабочей поверхности; б - контакт со стороны токосъема:

- рабочая поверхность электрического контакта

- пластины серебра

- пластины анизотропного графита

- поверхность токосъема контакта

– металлическая сетка

Достижение технического результата подтверждается примерами изготовления электрических контактов с рабочей поверхностью 7х5 мм и высотой 5 мм, полученных прессованием тридцати слоёв анизотропного графита и пятнадцати слоёв серебра между ними и контактов с рабочей поверхностью 5х5 мм и высотой 5 мм, полученных прессованием двадцати сегментов анизотропного графита и десяти сегментов

серебра между ними.

Для оценки величины переходного сопротивления контактов и их коммутационного ресурса контакты были установлен в реле марки НМШ1-1440 и в реле марки НМШМ1-560, применяемые в системах автоматики железных дорог. Контакты были прикреплены к пружинящим пластинам реле пайкой стороны токосъёма, которая образована металлической сеткой, что обеспечило надежный токосъём контактов.

Коммутационный ресурс электрического контакта в реле марки HMШ1-1440 должен составлять не менее 1200 тысяч коммутаций. Коммутационный ресурс электрического контакта в реле марки HMШM1-560 должен составлять не менее 600 тысяч коммутаций. Согласно методике ФЭО.005.765 «Испытания металлографитных контактов на коммутационный ресурс», переходное сопротивление контактных пар в рамках коммутационного ресурса реле не должно превышать 0,5 Ом. Переходное сопротивление контактных пар в процессе испытаний заявляемого контакта в рамках коммутационного ресурса в реле марки HMШ1-1440 составило от 0,02 до 0,17 Ом и в реле марки HMШM1-560 составило от 0,01 до 0,02 Ом. Данные значения не превышают предельно допустимого значения 0,5 Ом.

По итогам исследований установлено, что опытные электрические контакты соответствуют эксплуатационным требованиям и имеют следующие повышенные характеристики, в сравнении с действующими аналогами:

 сниженное переходное сопротивление контакта за счёт направленной в сторону протекания тока электрической анизотропии слоев графита и за счёт слоев серебра между слоями графита, которые образуют сквозные каналы электрической проводимости от рабочей поверхности контакта к поверхности токосъёма контакта;

 повышенный коммутационный ресурс контакта за счёт слоев металла между слоями графита, что позволяет быстро отводить тепло от рабочей поверхности контакта при «дуговых» коммутациях;

 надёжную несвариваемость контакта при протекании мощных импульсов тока за счёт большого содержания графита в контакте – 60-90 % масс;

- надежный токосъём за счет металлизации сеткой поверхности токосъёма контакта.

Таким образом, полученные по разработанной комбинаторике и технологии соединения выбранных материалов, контакты позволяют не только обеспечить, но и повысить эксплуатационные характеристики в условиях упрощения процесса изготовления.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ТРЕЩИН В МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРУГЛЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ CRACKS GROWTH SIMULATION IN MATERIALS CONTAINING ROUND INCLUSIONS

Лебедев И.М.

Lebedev I.M.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук (ИПМех PAH),www.mrlim@mail.ru

Традиционным численным методом решения задачи о росте трещины в материале является метод конечных элементов (МКЭ). Однако указанный метод становится неэффективным при моделировании роста трещин с учетом микроструктуры материала. Цель данной работы состоит в реалиции альтернативного метода - XFEM, который позволяет более эффективно моделировать множественный рост трещин с учетом наличия в материале круглых пор и включений.

The traditional numerical method for solving the crack growth problem in a material is the finite element method (FEM). However, this method becomes ineffective in modeling the cracks growth taking into account the

microstructure of the material. The purpose of this paper is to implement an alternative method - XFEM, which allows more efficient modeling of multiple crack growth considering the presence of round pores and inclusions in the material.

В последнее время значительно возросло число областей применения композиционных матриалов. В связи с этим большой интерес представляет анализ напряженно-деформированного состояния, а также развитие трещин вблизи границы раздела двух сред (фаз)

Одним из самых распространенных на сегодняшний день методов решения такого рода задач является метод конечных элементов (МКЭ). Но его использование может быть сопряжено с рядом особенностей, как например, образование и развитие множественных трещин вблизи границы раздела. К тому же за счет большого количиства включений рассматриваемого материала, число таких границ может быть велико. Указанные особенности могут привести к серьезным затруднениям, поскольку в МКЭ конфигурация включений и трещин учитывается явно на этапе построения расчётной сетки. Как следствие, изменение геометрии трещин предполагает перестройку расчётной сетки, что, очевидно, является недостатком метода.

Свободным от указанного недостатка является рассматриваемый в настоящей работе расширенный метод конечных элементов (XFEM). В рамках данного метода наличие включений, а также трещин и их развитие никак не сказывается на конечно-элементной сетке. Это позволяет более эффективно моделировать процесс множественного роста трещин.

В качестве метода описания геометрии трещины выбран метод множества уровня. В рамках данного метода геометрия трещин определяется при помощи двух функций множества уровня. Свойства этих функций таковы, что позволяют разработать эффективные методы их перестройки при изменении геометрии трещин. Конфигурация включений и отверстий определяется при помощи одной функции множества уровня, которая не требует никаких перестроений.

Описанный метод реализован в виде собственного пакета программ и рассмотрен на примере двумерной задачи о росте краевой трещины, соответствующей трещине нормального отрыва, в прямоугольной изотропной пластине с круглым включением, находящейся в условиях действия растягивающих нагрузок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-01-00526).

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ХРОМОМ: СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

NANOCOMPOSITE DIAMOND-LIKE COATINGS DOPED WITH CHROMIUM: STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES

Левин И.С.^{1,2}, Хрущов М.М.², Авдюхина В.М.¹, Шергунов В.А.²

Levin I.S. ¹², Khrushchov M.M.², Avdyukhina V.M.¹, Schergunov VA.²

1 Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический

факультет

2 Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН E-mail: ais.levin@physics.msu.ru

Проведено исследование образцов алмазоподобных углеродных покрытий, легированных хромом, полученные с помощью технологии магнетронного распыления в различных активных газовых средах. Фазовый состав и субструктура покрытий исследовались методами рентгеновской дифракции. Были установлены микромеханические и трибологические характеристики покрытий и проанализирована их связь со структурой покрытий.

Samples of diamond-like carbon coatings alloyed with chromium, obtained using magnetron sputtering in various active gas environments, were investigated. Phase composition and substructure of coatings were explored using X-ray diffraction method. Micromechanical and tribological characteristics of coatings were established, correlation between them and structure of coatings was analyzed.

Образцы покрытий и исходные стальные заготовки (подложки), на которые они наносились, исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA с вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье на медном Ка-излучении. Все дифрактограммы обрабатывались по методике, описанной в [1], позволяющей вычесть из дифракционной картины вклад от подложки, поскольку глубина проникновения рентгеновских лучей была больше толщины покрытий.

Таблица 1

Список образцов

Х.	Состав активной атмосферы					
л⁰ образца	Ar	C ₂ H ₂ N ₂		воздух		
		(05.%)				
1	+	100	_	_		
2	+	80	20			
3	+	60	40	-		
4	+	40	60	_		
5	+	20	80	—		
6	+	20	-	80		
7	+	15	-	85		
8	+	10	-	90		

В табл. 1 приведен список исследованных образцов с указанием газового состава активной атмосферы напыления при их напылении.

При определении фазового состава исследованных покрытий по данным элементного химического анализа вначале, используя картотеку дифракционных данных PDF-2, проводилась выборка фаз, которые могли присутствовать в покрытиях. Затем путем наложения на экспериментальную дифракционную картину штрих-диаграммы, отображающей угловые положения дифракционных пиков для той или

иной фазы (рассчитанные по данным из картотеки), из списка возможных фаз выбирались наиболее вероятные варианты с помощью программы «Match!1.9».

Результаты определения фазового состава покрытий и долей сосуществующих в них фаз (из отношения суммарных интегральных интенсивностей) приведены в табл. 2, а пример определения – на рис. 1.

Фазовый анализ исследованных образцов покрытий №№ 1–5 показал, что в них присутствуют фазы чистого хрома и карбидов хрома. По мере изменения состава активной атмосферы напыления вид дифрактограмм от соответствующих покрытий существенно менялся, что было связано с изменением структурного типа фаз карбида хрома в покрытиях (от Cr₂₃C₆ к Cr₇C₃).

Таблица 2

№ образца	Фазовый состав	Отношение долей фаз	$R_{p}, \pm 0,5\%$
1	$Cr_{23}C_6, Cr$	1:1	7.8
2	$Cr_{23}C_6, Cr$	1:3	7.5
3	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ N, Cr	1:1:1	3.1
4	Cr ₇ C ₃ , CrN, Cr	2:1:1	7.7
5	Cr ₃ C ₂ , CrN, Cr	1:1:1	7.2
6	$Cr_2O_{2.4}$, Cr_2N , Cr	1:4:1	5.4
7	$Cr_2O_{2.4}$, Cr_2N , Cr	2:1:2	6.5
8	Cr_2O_3 , Cr_2N , Cr	2:3:1	6.5

Фазовый состав и относительная доля сосуществующих фаз



Рис. 1. Результат определения фазового состава некоторых из покрытий

Было установлено, что при минимальной доле ацетилена в атмосфере напыления в покрытие образовывалась фаза карбида хрома Cr₃C₂. Дополнительная фаза нитрида хрома была обнаружена в образцах, полученных при содержании азота в атмосфере напыления более 40 об.%, причем в образце №3 эта фаза обеднена азотом (Cr₂N) по сравнению с тем, что наблюдалось в образцах № 4 и 5 (CrN).

В покрытиях, синтезированных в атмосферах, содержавших кислород, вместо карбидных наблюдались оксидные фазы хрома.

Результаты измерений микромеханических характеристик покрытий, представлены в табл. 3. Отметим, что микромеханические испытания образцов №№ 6–8 не проводились в силу того, что их трибологические показатели оказались достаточно низкими.

Таблица З

-	-	
№ образца	Нанотвердость, ±0.5 GPa	Модуль Юнга E, ±5 GPa
1	10	93
2	12.9	127
3	18.2	170
4	17.7	187
5	29.1	269

Результаты микромеханических испытаний

Из приведенной таблицы видно, ЧТО микротвердость пленок а-C:H:Cr:N составляет от 10 до 30 ГПа и возрастает с ростом отношения долей N₂/C₂H₂ активной атмосфере напыления, достигая В максимальных значений для образца покрытия №5, полученного синтезе атмосфере, при его В

содержавшей 80 об.% азота.

Обработанные результаты трибологических испытаний (шариковый трибометр), покрытий, легированных хромом, а также сталей XH35BT и ШХ-15 (для сравнения), приведены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость величины коэффициента трения f (a) и числа циклов N до момента ее резкого скачка (б) от приложенных нагрузок для покрытий а-C:H:Cr, полученных в атмосферах с различным соотношением объемов C₂ H₂ /N₂ : 1 – 100/0; 2 – 80/20; 3 – 60/40; 4 – 40/60; 5 – 20/80 об. % и для марок сталей: 6 – сталь марки XH35BT; 7 – сталь марки ШХ15.

Видно, что для покрытия, нанесенного в атмосфере чистого ацетилена (образец №1), коэффициент трения оказался близок к значениям, полученным для нанокомпозитных покрытий, содержащих наноструктурированный карбид Cr₃C₂, но при этом изменение величины коэффициента трения f с увеличением нагрузки носит немонотонный характер.

Результаты оценки работоспособности покрытий а-C:H:Cr:N приведены на рис. 2(б). Видно, что нанесение покрытий приводит к значительному повышению работоспособности образцов по сравнению с образцами стали без покрытий.

Результаты трибологических испытаний образцов покрытий №№ 6-8, нанесенных в атмосфере, содержавшей кислород, показаны на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость трибологических свойств покрытий а-C:H:Cr на подложках из стали XH35BT от нагрузки: (а) коэффициент трения f и (б) числа циклов N до момента начала процесса разрушения покрытий (цифры обозначают номера образцов в табл. 1: 6 – 80; 7 – 85 и 8 – 90 об. % воздуха в активной смеси).

По результатам проведенной работы можно заключить, что атомно-кристаллическая структура и фазовый состав алмазоподобных углеродных покрытий, полученных методом магнетронного распыления хрома в реактивной атмосфере ацетилена и азота, существенно зависит от особенностей используемой технологии нанесения покрытий.

Установлено, что повышение концентрации азота в составе реактивной атмосферы напыления увеличивает интенсивность образования наноразмерных выделений фазы нитрида хрома в покрытиях, а замещение азота воздухом в составе активной газовой смеси приводит к исчезновению алмазоподобной структуры покрытий.

Можно констатировать, что метод магнетронного распыления хрома в реактивной атмосфере ацетилена и азота является перспективным для формирования гетерофазной структуры покрытий аморфного гидрогенизированного углерода a-C:H:Cr, состоящей из наноструктурированных областей металлической фазы хрома и наноразмерных выделений фаз карбидов и нитрида хрома. Установленные структурно-фазовые параметры исследованных покрытий свидетельствуют об их возможных высоких функциональных характеристиках. Метод магнетронного распыления хрома в реактивной атмосфере ацетилена и азота позволяет управлять структурно-фазовыми характеристиками a-C:H:Cr покрытий путем изменения состава активной атмосферы при изготовлении покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Левин И.С., Хрущов М.М., Марченко Е.А., Авдюхина В.М. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия, № 2, сс. 46–52, 2016.

СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМ-НАНОАЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CHROME-NANODIAMOND COATINGS DEPENDING ON THE CONDITIONS OF MAGNETRON SPUTTERING

Левин И.С.^{1,2,a}, Рэйляну М.Д.¹, Хрущов М.М.², Авдюхина В.М.¹

Levin I.S. ^{1,2,a}, Reylianu M.D. ¹, Khrushchov M.M. ², Avdyukhina V.M. ¹

1 - Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический

факультет

2 - Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН E-mail: ais.levin@physics.msu.ru

Работа посвящена анализу особенностей структурно-фазового состояния и функциональных свойств хром-наноалмазных покрытий, полученных по технологии магнетронного распыления. Фазовый состав и субструктура покрытий исследовались методами рентгеновской дифракции. Были установлены микромеханические и трибологические характеристики покрытий и проанализирована их связь со структурой покрытий.

The work is devoted to analysis of features of structural-phase state and functional properties of chromenanodiamond coatings obtained by the technology of magnetron sputtering. Phase composition and substructure of coatings were explored using X-ray diffraction method. Micromechanical and tribological characteristics of coatings were established, correlation between them and structure of coatings was analyzed.

При магнетронном распылении, использовали мишени, как на основе массивного металла с наноалмазными «вставками», так и полученные методами порошковой металлургии. Массивные хромовые мишени со «вставками» (отверстиями, в которые помещался наноалмазный порошок, симметрично расположенными в зоне преимущественного распыления) – далее будем называть «составными». Для сравнения были изучены также покрытия, полученные в сходных условием распылением мишеней чистого хрома. Данные о химическом и фазовом составах покрытий, полученных с использованием описанных выше «составных» хром-наноалмазных мишеней и изученных в данной работе, приведены в табл. 1. На рис. 1 представлены данные по нанотвердости и результатам трибоиспытаний образцов покрытий.

Анализ показал что в образцах №№ 1–4 содержание углерода составило < 10 ат. %. В образцах 1 и 2, нанесенных в отсутствии азота, присутствовал только хром. При напылении в присутствии азота (образцы №№ 3 и 4), содержание последнего было на уровне ~12÷14 ат.%, и помимо хрома в них был обнаружен также нитрид хрома Cr₂N. Трибологические испытания (рис. 1) показали, что эти покрытия даже при малых нагрузках P < 0,1 H разрушались практических сразу. В то же время у покрытий №№ 5–7 трибологические свойства оказались выше. В частности, при P = 0,1 H они оставались вполне работоспособны, а значительные колебания величины коэффициента трения f, связанные с началом фрикционно-усталостного разрушения, наблюдались при P =0,15 H (рис. 2, б), что, по-видимому, было обусловлено тем, что при их нанесении в распылительной атмосфере помимо аргона дополнительно присутствовал азот.

Покрытие №5 с 15 ат.% углерода и 10 ат.% азота содержало карбонитридную фазу Cr₂N_{0,4}C_{0,6}. В

покрытии 6 с содержанием азота таким же, как в образцах 3 и 4, трибологические свойства оказались выше, что, видимо, можно связать с дополнительной ионной бомбардировкой поверхности при потенциале смещения U_{см}=-60В, ведущей к формированию более плотной структуры и пониженной пористости.

Таблица 1. Покрытия, полученные магнетронным распылением хрома и детонационных

Now	T	Условия напыления	Химич	Химический состав, ат.%		Фазовый состав, ±6%
JN≌ II.II.	тип мишени	Рабочая атмосфера	Cr	С	Ν	
1	Cr	Ar	90,7	9,3	-	Cr
2	Cr+ND (составная)	Ar	91,3	8,7	_	Cr
3	Cr	$Ar + N_2(5:1)$	78,2	7,5	12,2	Cr + Cr ₂ N (64%, 36%)
4	Cr+ND (составная)	$Ar + N_2 (5:1)$	75,9	7,6	14,3	Cr + Cr ₂ N (37%, 63%)
5	Cr+ND (составная)	$Ar + N_2 (7:1)$	72,5	16,4	8,1	$\frac{\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{N}_{0,4}\text{C}_{0,6}}{(46\%, 54\%)}$
6	Cr+ND (составная) Uсм = -60 V	$Ar + N_2$ (7:1)	78,6	8	11,6	Cr + Cr ₂ N (75%, 25%)
8	Cr+ND (спеченная)	Ar	58,5	40,6	_	$Cr + Cr_7C_3$ (61%, 39%)

наноалмазов (ND), условия их напыления, химический и фазовый состав

Покрытие №7, полученное в присутствии воздуха и содержавшее более 14 ат. % азота не содержало углерода, что можно связать с наличием в активной атмосфере ~ 20 об. % О₂ и образованием вследствие этого летучего оксида СО. Трибологические свойства образца № 7, несмотря на отсутствие углерода, оказались на одном уровне с образцами № 5 и №6, что, видимо, связано с присутствием в нем CrN.

На рис. 1 представлены данные о работоспособности покрытий №№1–7 при трении в условиях высоких контактных нагрузок и сопоставление их с результатами измерений микромеханических свойств.





Из рис. 1, *а* следует, что большинство покрытий, полученных с использованием составных мишеней (№№ 1-4), имеет нанотвердость, ≤ 17 ГПа. В частности, чисто хромовые покрытия 1 и 2 обладают нанотвердостью ~ 4 и 7 ГПа, соответственно. Таким образом, низким микромеханическим характеристикам покрытий можно поставить в соответствие их низкую работоспособность при трении. В то же время, работоспособность покрытий 6 и 7 оказалась выше, чем у прочих образцов, полученных с использованием составных мишеней. Одновременно с этим, покрытия 6 и 7 имели нанотвердость ~ 25 ГПа, что позволяет

сделать вывод, что имеется связь между высокими микромехническими свойствами хром-наноалмазных покрытий и их работоспособностью при трении в условиях тяжело нагруженного контакта. В частности, можно предположить, что покрытия с высокими показателями работоспособности должны иметь твердость, близкую 30 ГПа или выше.

Поскольку покрытия, полученные распылением составных хром-наноалмазных мишеней, содержат относительно небольшое количество углерода, не более 17 ат. %, и имеют низкие трибологические свойства, была поставлена задача получить покрытия с большим содержанием в них углерода, для чего использовали мишени, приготовленные методами порошковой металлургии. Были изготовлены мишени двух типов – компактированные методом горячего прессования (тип I) и спеченные (тип II).

Полученная горячим прессованием наноалмазного и хромового порошков мишень I типа, имела достаточно неоднородную рыхлую структуру с сильной пористостью. Она содержала относительно мелкие ограненные гранулы, размером ~ 5...20 мкм, среди которых были хаотически распределены отдельные достаточно крупные образования неправильной формы. Размер отдельных таких образований доходил до ~ 50...70 мкм, а содержание в них углерода было близко к 100-процентному. В мелких же, частично ограненных, гранулах наблюдали значительную концентрацию хрома, содержание которого, по данным МРСА, колебалось в достаточно широких пределах – от 80 до 40 ат. %. Мишени типа I имели низкую механическую прочность и легко разрушались (раскрашивались), и использовать их при магнетронном напылении в качестве источника распыляемых материалов оказалось невозможно.

Компактированные мишени II типа, полученные спеканием хромового и наноалмазного порошков, оказались более удачными: они были менее пористыми, с характерным размером отдельных частиц в них менее 5 мкм, и механически более прочными. Они имели более равномерный состав, что позволило в дальнейшем применить их в качестве источника распыляемого материала. Мишень такого типа содержит хром, углерлод и кислород (59, 23,5 и 15,5 ат. %, соответственно). При распылении ионами аргона хром из нее практически полностью переносится в образующееся покрытие, а кислород за счет эффектов преимущественного распыления удаляется – в полученном покрытии содержится ~40 ат. % углерода. Поскольку содержание углерода в таком покрытии (обр. 8) сопоставимо с наблюдаемым в легированных хромом алмазоподобных покрытиях, полученных в смеси аргона и ацетилена, можно предположить, что оно обладает высокими функциональными характеристиками.

Действительно, данные трибологических испытаний показывают, что хотя покрытие 8 и обладает $f \sim 0,3$, оно оказалось работоспособным во всем диапазоне нагрузок (N > 4000 циклов при нагрузке P = 0,1...0,2 H), что значительно превышает показатели обр. 1–7. По мнению авторов, это может служить подтверждением перспективности использования магнетронных мишеней, полученных спеканием, для нанесения хромнаноалмазных покрытий с высокими трибологическими свойствами, обладающих композитной структурой. В связи с этим представляет интерес проведение дальнейших исследований структурно-фазового состояния магнетронных хром-наноалмазных покрытий и их трибологического поведения.

Таким образом можно заключить, что структура покрытий, наносимых магнетронным распылением составных и полученных методами порошковой металлургии мишеней, носит композиционный характер и представлена фазами, образованными в результате взаимодействия компонентов мишени друг с другом и с активными газами, входящими в состав рабочей атмосферы.

Наиболее высокими триботехническими характеристиками и работоспособностью обладают покрытия, осажденные магнетронным распылением мишеней, полученных спеканием хромового и наноалмазного порошков.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ THE INFLUENCE OF ALKALINE MODIFICATION ON ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ALUMINUM OXIDE

Ливанова А.В.¹, Мещеряков Е.П.², Курзина И.А³

Livanova A.V.¹, Mescharyakov E.P.², Kurzina I.A.³

Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет 1truelivanova@mail.ru, ²meevgeni@mail.ru, ³kurzina@mail.tsu.ru

В настоящей работе изучено влияние концентрации щелочного иона, применяемого в качестве модификатора, на адсорбционные характеристики оксида алюминия по отношению к парам воды. Выявлено, что содержание щелочного иона в количестве 2,3 масс. % положительно влияет на адсорбционную емкость, увеличивая ее на 61 % по сравнению с исходным образцом.

In the present work the influence of the concentration of an alkaline ion used as a modifier on the adsorption characteristics of aluminum oxide for water vapor has been studied. It was found that the content of an alkaline ion in an amount of 2.3 mass. % positively affects the adsorption capacity, increasing it by 61% compared to the original sample.

Введение. Проблема осушения сжатого воздуха появилась вместе с появлением компрессорной техники. Первопричина заключается в том, что компримирование атмосферного воздуха сопровождается повышением границы насыщения водяных паров при том же влагосодержании сжимаемого воздуха, что приводит к конденсации влаги. Поэтому осушение сжатого воздуха является важной составляющей при его подготовке в соответствии с последующим применением. Для высокой степени осушки в качестве основного компонента используют цеолит, так как данный адсорбент имеет высокую адсорбционную емкость по отношению к парам воды, а в качестве защитного слоя используют оксид алюминия, по причине его устойчивости к капельной влаге. Увеличение адсорбционной способности поверхности оксида алюминия позволит применять его в качестве основного компонента, тем самым снизив материальные затраты. Ранее проводились исследования по щелочному модифицированию алюмооксидных образцов, полученных методом центробежной термической активации гидраргиллита. В результате исследований было выяснено, что щелочное модифицирование поверхности алюмооксидных образцов ионами калия приводит к увеличению адсорбционной емкости по отношению к парам воды на ~ 40 % по сравнению с исходным образцом [1]. Исходя из этого целью нашей работы являлось изучение влияния концентрации модифицирующего иона на адсорбционную емкость промышленного оксида алюминия, полученного из «флаш»-продукта.

Методика эксперимента и обсуждение полученных результатов. В настоящей работе использовали промышленный оксид алюминия со следующими заявленными производителем характеристиками: диаметр шариков 2-5 мм; массовая доля Al₂O₃ = 93,8 %, Na₂O = 0,32 %; объем пор 0,44 см³/г, удельная поверхность 335 м²/г.

Предварительно отобранную и взвешенную навеску исходного образца оксида алюминия помещают в стеклянный стакан с раствором гидроксида калия в дистиллированной воде. Необходимое количество КОН определяли расчетным путем. Стакан с раствором помещали на магнитную мешалку и оставляли на 7 часов при комнатной температуре для модифицирования образца ионами К⁺. Далее осадок отделяли методом декантации и в дальнейшем подвергали термической обработке при температуре 450 °С. таким образом были получены образцы, модифицированные 1 масс. %, 2 масс. %, и 4 масс. % ионами калия. Содержание модифицирующего иона в образцах определяли с применением рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (Shimadzu).

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа образец ОА-0 помимо оксида алюминия содержит примеси 0,19 масс. % натрия и следовые количества калия (таблица 1). Модифицированные ионами калия

Элемент,	Образец				
	OA-0	OA-1	OA-2	OA-4	
Na, масс. %	0,19	0,11	0,12	0,61	
К, масс. %	~ 0,004	1,19	2,30	4,09	

Таблица 1 - Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

образцы ОА-1, ОА-2, ОА-4 содержат в своем составе 1,19 масс. %, 2,30 масс. % и 4,09 масс. %.

Для всех образцов были проведены исследования адсорбционной емкости по отношению к парам воды на адсорбционной установке с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра (рис. 1). Перед проведением адсорбционных испытаний каждый образец фракции 0,5-1,0 мм тренировали при температуре 200 °С в токе аргона, подаваемом со скоростью 5 л/час в течение часа.



Рис. 1 – Схема адсорбционной установки

Для проведения процесса адсорбции паров воды при 100 % относительной влажности на образец подавался аргон, пропущенный через две склянки Дрекселя, наполненными дистиллированной водой. При проведении экспериментов подбором условий было исключено влияние внешней диффузии.

Адсорбционная емкость по отношению к парам воды исходного образца OA-0 составляет 0,18 г/г адсорбента (таблица 2). По результатам испытаний было выявлено, что щелочное модифицирование приводит к увеличению адсорбционной емкости на ~ 33 % и ~ 61 % соответственно для образцов OA-1 и OA-2. Показано, что при повышении концентрации модифицирующего иона до 4 масс. % адсорбционная емкость снижается до уровня значения образца OA-1. Для проверки достоверности результатов дополнительно был получен образец OA-4⁺ с содержанием щелочного иона 4,6 масс. %, адсорбционная емкость которого такая же как и у образца OA-4. Кинетические кривые адсорбции-десорбции паров воды на поверхности образцов приведены на рисунке 2.



Рис. 2 - Кинетические кривые адсорбции-десорбции паров воды на образцах ОА-0, ОА-1, ОА-2 и ОА-4

Экспериментальные данные обрабатывались с применением модели «linear driving force» (LDF), предложенной Глюкауфом, так как данная модель используется в случае, когда процесс лимитируется внутренней диффузией [2]. Для адсорбции пара в изотермических условиях при постоянном парциальном давлении процесс поглощения задается формулой:

$$\frac{da}{dt} = \beta(a^* - a) \tag{1}$$

с начальными условиями:

t=0:a = 0

где *a**- величина поглощения, равновесная с текущей концентрации вещества в потоке на внешней поверхности гранул; *a* – текущая величина адсорбируемого вещества, *b* – кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции, мин⁻¹; t – время, мин.

Рассчитанные по данному уравнению (1) кинетические параметры приведены в таблице 2, из которых следует, что щелочное модифицирование в случае образца OA-2 увеличивает не только адсорбционную емкость, но и скорость адсорбции по сравнению с исходным образцом.

Парахотр	Образец					
Параметр	OA-0	OA-1	OA-2	OA-4	<i>OA-4</i> *	
а*, г/г адс.	0,18	0,24	0,29	0,23	0,23	
β, мин-1	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	

Таблица 2 – Параметры уравнения Глюкауфа

Заключение. Из полученных экспериментальных и рассчитанных теоретически результатов следует, что щелочное модифицирование при концентрации вводимых в образец ионов калия до 2,3 % масс. положительно влияет на адсорбционные характеристики *промышленного* оксида алюминия, увеличивая адсорбционную емкость и скорость адсорбции.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Изучение кислотно-основных свойств алюмооксидных осушителей. А.В. Ливанова, И.А. Курзина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIII Международной конференции студентов и молодых ученых / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016 – С. 262-264. 2. E. Glueckauf and J.I.Coates. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chrornatogram and on the Effectiveness of SepuTation. J. Chem. Soc. 1947. P. 1315-1321.

УПОРЯДОЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ: ОТ АТОМНОГО МАСШТАБА К ТЕРМОДИНАМИКЕ ORDERING OF MULTICOMPONENT SYSTEMS: FROM ATOMIC SCALE TO THERMODYNAMICS

Маркина Е.М., Новоселов И.И, Янилкин А.В. Markina E.M., Novoselov I.I., Yanilkin A.V. Россия, ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова», lenmarkina@gmail.com

В настоящей работе исследовано влияние химического состава на упорядочение твердых и жидких многокомпонентных систем. Для этих целей использован метод гибридного Монте-Карло и молекулярной динамики. Предложен термодинамически обоснованный критерий стабильности многокомпонентных систем. Для кристаллов его предсказания хорошо согласуются с равновесным фазовым составом, в случае жидкостей согласие несколько хуже. Проведено сравнение предложенного подхода с критерием, основанным на полуэмпирических правилах смешения. Продемонстрировано, что предложенный критерий позволяет более точно предсказать упорядочение многокомпонентных систем.

We investigate the effect of chemical composition on ordering of solid and liquid multicomponent systems. For this purpose hybrid Monte-Carlo and molecular dynamics are employed. We propose thermodynamically-based criterion of multicomponent systems stability. It yields accurate results for crystals and reasonable estimations for liquids. The proposed criterion is compared with the one based on semi-empirical mixing rules. It is demonstrated that the proposed criterion allows to predict ordering of multicomponent systems much more precisely.

На сегодняшний день одной из самых перспективных областей металлических соединений являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Это сплавы, состоящие из 5 и более образующих элементов, концентрации которых находятся в диапазоне от 5 до 35 ат.% [1]. С каждым годом популярность ВЭС среди сообщества материаловедов существенно возрастает [2,3]. Повышенное внимание обусловлено тем, что экспериментально получены ВЭС, обладающие перспективными свойствами [4-7].

Подобные многокомпонентные системы являются сложным предметом для_исследований в силу их огромного химического разнообразия. Поэтому, несмотря на усилия материаловедов, еще не выявлен универсальный и простой метод предсказания стабильности ВЭС по химическому составу. Целью настоящей работы является выявление такого критерия.

В данной работе исследовано влияние химического состава на термодинамическую стабильность твердых тел и жидкостей. Для этого проанализированы равновесные структуры различных многокомпонентных систем, полученные путем проведения ряда расчетов с помощью метода гибридного Монте-Карло (гМК) и молекулярной динамики (МД).

На основании полученных данных предложен универсальный параметр, описывающий стабильность многокомпонентных систем. Он базируется на оценке изменения энергии Гиббса в процессе выделения новой фазы. Для расчета энтальпии используется квазихимический подход, а для энтропии рассматривается только конфигурационная составляющая. Для кристаллов предсказание стабильности с помощью предложенного критерия демонстрирует хорошее согласие с равновесным фазовым составом, в случае жидкостей согласие несколько хуже.

Также проведено сравнение результатов предложенного подхода и критерия, который основывается на полуэмпирических правилах смешения и широко используется в литературе. Продемонстрировано, что

критерий, предложенный в настоящей работе, позволяет более точно предсказывать степень упорядочения многокомпонентных систем.

Разработка новых многокомпонентных материалов, таких как ВЭС, требует фундаментального понимания доминирующих факторов, определяющих их стабильность. В настоящей работе показано, что изучение модельных систем может быть использовано в качестве эффективного инструмента для выявления основных факторов стабильности многокомпонентных сплавов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes*, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299-303.
- 2. EJ. Pickering, N.G. Jones, *High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects*, Int. Mater. Rev. 61 (2016) 183-202.
- 3. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, *Microstructures and properties of highentropy alloys*, Prog. Mat. Sci. 61 (2014) 1-93.
- 4. M.A. Laktionova, E.D. Tabchnikova, Z. Tang, and P.K. Liaw, *Mechanical properties of the high-entropy alloy Ag0.5CoCrCuFeNi at temperatures of 4.2-300 K*, Low Temp. Phys. 39 (2013) 630-632.
- 5. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, and D.B. Miracle, *Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys*, Intermetallics 19 (2011) 698-706.
- 6. M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, and J.-W. Yeh, *Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high-entropy alloys*, Acta Mater. 59 (2011) 6308-6317
- 7. Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, and G.L. Chen, *Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTix with excellent roomtemperature mechanical properties*, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 181904.

МОДЕЛЬ ПРЕДСКАЗАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ACCURATE ON-LATTICE MODEL FOR STABILITY EVALUATION OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

Мешков Е.А., Новоселов И.И, Янилкин А.В.

Meshkov E.A., Novoselov I.I., Yanilkin A.V. Россия, ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова», evgenij.meshkov@gmail.com

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются новым перспективным классом металлических материалов. Некоторые ВЭС обладают уникальными механическими свойствами, а также повышенной радиационной стойкостью. Несмотря на это, ВЭС остаются слабо исследованными. В частности, атомистическое моделирование ВЭС затруднено их сложным химическим составом. Наиболее достоверным способом описания таких систем являются квантово-механические расчеты, однако этот метод накладывает значительные временные и пространственные ограничения. Для их преодоления предложен новый способ интерполяции результатов квантово-механических расчетов, позволяющий описать динамику многокомпонентных систем на атомистическом уровне.

High-entropy alloys (HEA) are a new promising class of metallic materials. Some of them demonstrate excellent mechanical properties and stability under radiation. Yet HEA remain poorly investigated. In particular, the atomic simulation of HEA is complicated due to a complex chemical composition. The only reliable technique to describe such systems is quantum mechanical calculations. This imposes significant temporal and spatial limitations on the HEA's atomic simulation. To overcome them a new method of interpolating the results of quantum mechanical calculation of multicomponent systems is proposed.

Сплавы, содержащие пять и более образующих элементов, концентрации которых находятся в диапазоне от 5 до 35 ат.%, называются высокоэнтропийными (ВЭС) [1]. На сегодняшний день степень изученности ВЭС по сравнению с традиционными сплавами остается крайне низкой. Так, в литературе опубликованы данные только по 408 соединениям [2], в то время как число комбинаций из 5 элементов (не включая токсичные, радиоактивные и благородные газы), составляет порядка 14 млн. Несмотря на это, благодаря уникальным свойствам ВЭС [3-7], интерес к данной группе материалов неуклонно растет. Это мотивирует дальнейшие исследования в данной области и позволяет рассматривать ВЭС как новый класс перспективных металлических соединений.

Ввиду огромного числа возможных составов и слабой исследованности фазовых диаграмм многокомпонентных систем, методы вычислительного материаловедения приобретают особую ценность, поскольку позволяют существенно сократить объем экспериментальной работы. Для получения достоверных результатов возникает необходимость проведения квантово-механических вычислений. Однако такого рода расчеты требуют большого количества вычислительных ресурсов и накладывают значительные пространственные и временные ограничения.

Для их преодоления в данной работе предложен способ интерполяции ab initio расчетов путем определения вклада каждого атома в энергию системы. Суть метода заключается в представлении этого вклада как функции локального атомного окружения в виде многомерного тензора [8]. В комбинации с кинетическим Монте-Карло этот подход позволил описывать многокомпонентные системы с точностью близкой к точности квантово-механических расчетов на значительных временных и пространственных масштабах. Для верификации данного подхода определялись температуры перехода порядок-беспорядок для систем железо-кобальт и железо-никель, а также исследовалась термодинамическая стабильность нескольких наиболее перспективных ВЭС. Показано, что разработанная методика может быть использована для моделирования диффузионно-контролируемой динамики многокомпонентных систем на атомном масштабе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. Advanced Engineering Materials 6, 299 (2004).
- 2. Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. Acta Materialia, 122, 448-511.
- 3. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu. Progress in Materials Science 61, 1 (2014).
- 4. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan. High-Entropy Alloys. Elsevier (2014).
- 5. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle. Intermetallics 19, 698 (2011).
- 6. M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh. Acta Materialia 59, 6308 (2011).
- 7. Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen. Applied Physics Letters 90, 181904 (2007).
- 8. A. Shapeev Accurate representation of formation energies of crystalline alloys with many components. https://arxiv.org/abs/1612.03359v1

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА THE EFFECT OF THE JOINT ACTION OF DEFORMATION AND ELECTRIC CURRENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALLOYS BASED ON TITANIUM

Мисоченко А.А., Федоткин А.А. Misochenko A., Fedotkin A. *РФ, ИМАШ РАН, Is3216@yandex.ru*

Работа направлена на определение влияния комбинации деформации и тока на структуру, фазовые превращения в процессе прокатки и растяжения в сплавах на основе титана (TiNi, BT1-0). Исследовано изменение деформационной способности, механических свойств, параметров памяти формы в зависимости от режимов тока и отжига. Для достижения максимально высоких функциональных и механический свойств необходима деформация с током до истинных степеней выше 1. Выявлено, что прокатка с током, благодаря повышению деформационной способности труднообрабатываемых материалов, способствует получению наноструктурного состояния с размерами зерен 70-90 нм. Изучены особенности деформационного поведения сплавов при растяжении с многоимпульсным и постоянным током.

The aim of this paper is to determine the effect of a combination of deformation and current on the structure, phase transformations in the process of rolling and tension in alloys based on titanium (TiNi, VT1-0). The deformation ability, mechanical properties, shape memory effect were studied depending on the current and annealing. To achieve the highest possible functional and mechanical properties of the alloys the deformation with the current up to a true strain higher than 1 is necessary. It was revealed that rolling with the current, due to the increased deformation ability of hard materials, contributes to obtaining nanostructured state with a grain size of 70-90 nm. The deformation behavior of alloys was studied by tension with multipulse and DC.

Обработка материалов электрическими импульсами использует эффекты отличные от резистивного нагрева для изменения их структуры и свойств. Непосредственное влияние электрических импульсов, тем не менее, до сих пор остается до конца не исследованным. Остаются вопросы и пробелы в научном понимании механизмов действия, все описания носят упрощенный характер и остаются качественными. Роль электрических импульсов в многофазных материалах, где магнитная проницаемость фаз различна, не изучена [1]. Эксперименты по электроимпульсному индуцированному спеканию порошков выявили эффекты, которые не связанны с резистивным нагревом, но их источник до сих пор не идентифицирован [2]. Неизбежный нагрев от тока вызывает множество споров, какой же эффект преобладает: электропластический или тепловой [3].

Целью данной работы является исследование влияния режимов электрического тока на структуру и деформационное поведение при растяжении титанового сплава BT1-0 и Ti49,3Ni50,7 с памятью формы в крупнозернистом (K3) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях.

На рисунке 1 представлены кривые «напряжение-деформация» чистого титана в КЗ состоянии при растяжении с током по различным режимам: одиночные импульсы, многоимпульсный и постоянный ток. Методика растяжения с током представлена в работе [4]. Видно, что в момент введении одиночных импульсов наблюдается резкое падение напряжения в виде скачка, направленного вниз (проявление электропластического эффекта). Величина такого скачка при плотности тока 300 А/мм2 составляет около 40 МПа и практически не зависит от длительности импульса. Кроме того, наблюдается и общее снижение уровня напряжений до 500 МПа по сравнению с растяжением без тока (ов=590 МПа).



Рис. 1 Кривые «напряжение-деформация» чистого титана в КЗ состоянии при растяжении: 1- без тока; 2 – одиночные импульсы (длительность импульса τ = 700 мкс и 1 мс; плотность тока j=300 A/мм²); 3многоимпульсный ток (τ = 100мкс, j=70 A/мм²); 4 – постоянный ток (j=3,8 A/мм²)

Режим многоимпульсного тока с плотностью 70 А/мм2 приводит к еще большему снижению уровня напряжений при растяжении до 350 МПа. Замер температуры с помощью терпопары «алюмель-хромель» показал нагрев до 130 °C при данных режимах тока. По-видимому, такое сильное падение напряжений в этом случае связано больше с высокой температурой. Однако, косвенным подтверждением наличия электропластического эффекта является уровень напряжений при растяжении с постоянным током с плотностью 3,8 А/мм². Режим тока был подобран таким образом, чтобы сохранить температуру на уровне 130 °C, однако при этом уровень напряжений упал еще сильнее – до 200 МПа. Таким образом, подобное деформационное поведение нельзя объяснить только лишь тепловым воздействием тока.



Рис. 2 Кривые «напряжение-деформация» чистого титана в УМЗ состоянии при растяжении: 1- без тока; 2 – одиночные импульсы (длительность импульса τ =1 мс; плотность тока j=70 A/мм²); 3многоимпульсный ток (τ = 100мкс, j=70 A/мм²); 4 – постоянный ток (j=9,4 A/мм²)

На рисунке 2 представлены кривые «напряжение-деформация» чистого титана в УМЗ состоянии при растяжении с током. УМЗ состояние предварительно получено прокаткой с током, что является подтверждением возможности применения импульсного тока для измельчения структуры и позволяет рассматривать этот метод как один из методов ИПД. В УМЗ состоянии при растяжении с током наблюдаются эффекты схожие в КЗ. Отличием является меньшая величина скачка напряжения в режиме одиночных импульсов (20 МПа). Стоит отметить, что вопреки ожиданиям не наблюдается увеличение деформации до разрушения при введении тока. Нагрев при многоимпульсном и постоянном токе в этом случае составил 200 •C.



Рис. 3 Кривые «напряжение-деформация» сплава Ti-50,8ат.%Ni в K3 состоянии при растяжении: 1- без тока; 2 – одиночные импульсы (длительность импульса τ =100 мкс; плотность тока j=500 A/мм²); 3многоимпульсный ток (τ = 100мкс, j=20 A/мм²); 4 – постоянный ток (j=4 A/мм²)

В сплаве Ti-50,8aт.%Ni под воздействием импульсов тока наблюдаются скачки напряжения, направленные вверх, то есть ток приводит к повышению, а не снижению напряжений. Такое поведение связано с локально проходящим обратным мартенситным превращением под действием нагрева тока, хотя общая температура образца не поднималась выше 24 °C. Режим многоимпульсного тока приводит к незначительному снижению напряжений ввиду электропластического эффекта, постоянный ток приводит к нагреву до 69 °C и обратному мартенситному превращению с резким подъемом напряжений. Исследовано также изменение параметров памяти формы в зависимости от режимов тока и отжига. Для достижения максимально высоких функциональных и механический свойств исследуемых сплавов необходима деформация с током до истинных степеней выше 1. Прокатка с током способствует получению наноструктурного состояния с размерами зерен 70-90 нм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Guyot P. and Cottignies L. Precipitation kinetics, mechanical strength and electrical conductivity of AlZnMgCu alloys //Acta Mater. – 1996. – №44. – c. 4161–4167.
- Riaz S. Effect of electric potential on mould powder behavior during solidification //Ironmak. Steelmak. 2012. - №39. – c. 409–413.
- Qin R.S. Critical Assessment 8: Outstanding issues in electropulsing processing //Materials Science and Technology. – 2015. – Vol. 31. – №2. C.203-206.
- Федоткин А.А., Столяров В.В. Особенности деформационного поведения наноструктурных титановых сплавов при растяжении под действием импульсного тока //Машиностроение и инженерное образование.
 – 2012. – №1. – с.22 – 29.
- 5. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект№ 16-58-48001) и РНФ (№17-79-10012)

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО РЕСУРСА ДИАФРАГМ ФОРМАТОРОВ ВУЛКАНИАЗТОРОВ В РЕЖИМЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗОК ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ OPERATING RESOURCE PROLONGATION FOR DIAPHRAGMS OF SHAPER-VULCANIZERS UNDER CONDITIONS OF CYCLIC

STRAIN AT INCREASED TEMPERATURES

Михайлов И.А.¹, Сухарева К.В.^{1,2}, Андриасян Ю.О.², Попов А.А.^{1,2} Mikhaylov I.A.¹, Sukhareva K.V.¹², Andriasyan Yu.O.², Popov A.A.¹². ¹Russia, Plekhanov Russian University of Economics (PRUE) ² Russia, Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IBCP RAS), Moscow, aspirantras@mail.ru

Abstract. Rubber mixtures for the production of shaper-vulcanizers diaphragms based on ethylenepropylene-diene rubber (EPDM) with ethylidene norbornene co-monomer and chlorinated EPDM (ChEPDM) are investigated. Curing, plastoelastic, physical-mechanical and dynamic properties of rubber compounds and rubbers were studied. Comparative characteristics of serially produced rubbers and modified rubbers are presented. In present work was shown that the use of ChEPDM allows increasing the working period of the product under conditions of cyclic deformations at tire vulcanization temperatures because the rubber based on ChEPDM has high strength properties, resistance to heat aging, reduced creep and low tar value.

Аннотация. В данной работе были исследованы резиновые смеси для производства диафрагм вулканизаторов на основе этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДМ) с сомономером этилен-норборнена и хлорированным этилен-пропилен-диеновым каучуком (ХЭПДК). Изучались пластоэластические, физикомеханические и динамические свойства резиновых смесей и каучуков. Приведены сравнительные характеристики серийно выпускаемых каучуков и модифицированных каучуков. В настоящей работе показано, что использование ХЭПДК позволяет увеличить рабочий период продукта в условиях циклических деформаций при температурах вулканизации шины, потому что резина на основе ХЭПДК обладает высокими прочностными свойствами, устойчивостью к термическому старению, низким остаточной деформацией и низкой осмоляемостью.

Keywords: rubber, rubber technology, mechanochemistry, composite materials, material modification Introduction

Shaper-vulcanizers are the most common type of equipment for the vulcanization of pneumatic tires. The most frequently failing part of the molds is the rubber diaphragm, since it undergoes repeated cyclic loads at temperatures of the order of 150-160 °C. Therefore, the purpose of this work is to increase the life of the diaphragm of the formulator by modifying the polymeric component (rubber) of the elastomeric composition for manufacturing the diaphragm. One of the most common methods for modifying rubbers is a halide modification. As a result of the halide modification of high-molecular compounds having technologically smooth large-scale industrial production, it is possible to produce polymer materials and composites with a wide range of new specific properties. In particular, chlorinated rubbers are used to create protective coatings resistant to seawater and sunlight, and also as a starting material for multicomponent protective coatings [1].

This work is devoted to the use of chlorinated ethylene-propylene-diene-monomer rubber (EPDM) with ethylidene norbornene (ENB) co-monomer, obtained by the mechanochemical halide modification technology [2] in the rubber formulation for diaphragms of shaper-vulcanizers.

Technology of mechanochemical halide modification based on effect initiation of polymer radical cleavage [3, 4] and participation of produced radicals in the bimolecular reaction with radical scavengers [5-8]; it allows us to halogenate polymers without halogen gases in solution and in the solid phase.

RESULTS AND DISCUSSION

In this work as starting materials for rubber compound EPDM with ethylidene norbornene. EPDM was subjected to a mechanochemical halide modification by combining it in a two-rotor mixer of a closed type with chlorine-containing saturated hydrocarbon composition C₃₀H₃₈Cl₂₄ that represents powder product containing 70% fixed chlorine. The technology of obtaining halogenated rubbers is described in [9-13].

The practice states that the main reasons of break-down of diaphragm press are the low capacity to elastic recovery of rubbers based on isobutylene isoprene rubbers (IIR-1675), leading to "treading out" of diaphragm, and high extent of "tar value" of diaphragm work surface. To eliminate these disadvantages we studied opportunity of substitution of rubber EPDM in formulas of serial rubbers (resin curing) for diaphragm for new chlorine-containing ethylene-propylene-diene rubbers ChEPDM.

Rubbers IIR-1675 and EPDM in ratio (85:15) compose formula of serial rubbers for diaphragm production, in experimental rubber EPDM was substituted for similar amount of ChEPDM. It is well-known, that chlorinecontaining compounds have the ability to activate resin curing of isobutylene isoprene rubber, which is the main elastomer component of diaphragm rubbers [14].

At the first stage, we studied curing characteristics of rubber mixes for diaphragms of shaper-vulcanizers with a vibration rheometer «Monsanto». The data obtained are presented in the table 1.

Index	IIR-1675/EPDM	IIR-1675/ChEPDM			
	(85:15)	(85:15)			
Resistance to scorch at 130°C,					
min	24- >45	15-38			
start-end					
Curing characteristics* at T=180)°C (60 min)				
Mst, Nм	1,1	1,3			
T _s , min	1,5	1,2			
T ₁₀ , min	2,2	1,5			
T ₅₀ , min	7,2	3,5			
T ₉₀ , min	31,5	16,5			
Rv, min ⁻¹	3,3	6,6			
M _H , Nм	2,5	2,4			
*Note. M_{st} - initial torque, M_{H} - torque at the optimum curing time, T_{s} - initial curing time, T_{10} -					

TABLE 1. Curing characteristics of rubber compounds for diaphragms of shaper-vulcanizers.

*Note. M_{st} – initial torque, M_H – torque at the optimum curing time, T_s - initial curing time, T_{10} – time to reach 10% of maximum torque, T_{50} – time to reach 50% of maximum torque, T_{90} – optimum cure time, R_v – curing rate.

Study of vulcanized characteristics of the rubber mixtures on Monsanto rheometer showed, that experimental mixtures IIR-1675/ChEPDM (85:15) excel serial mixtures almost in two times in the initial curing time and have higher vulcanization rate in basic period (Rv) and reaches a cure optimum (T₉₀) for 16,5 min., in contrast to a mixture based on IIR-1675 / EPDM (85:15) 31,5 min. These properties are very important with technological point of view.

Than we studied plasto-elastic, physical-mechanical and some specific characteristics of serial and experiment rubber mixtures and rubbers. Experimental data are showed in Table 2.

Index	Carial rubbar	Experimental
muex	Senal Tuddei	ubber
Plasticity	0,41	0,42
Mooney viscosity (140°C)	37	36
Conventional modulus at 300%, MPa	5,0	6,0
Conventional tensile strength, MPa	10,2	12,6
Conventional breaking elongation, %	620	600
Conventional permanent tension elongation, %	34	20
Tear resistance, kN/m	60	63
Coefficient of strength heat ageing (180°C, 24h)	0,6	0,6
Coefficient of strength temperature resistance under 100°C	0,7	0,62
TM-2 hardness	74	78
Dynamic repeated tension durability (ϵ_{dyn} =50%; ϵ_{stat} =37,5%), th. cycle	42	>50
Creep (160°C, 24h, 0,3MPa),mm	119	53
Rebound elasticity*, %	13/18	18/32
Rebound elasticity*, after ageing, %	16/28	18/30
Tar value, %	1,2	0,6

TABLE 2. Properties of serial and experimental rubber mixtures and rubbers for production of shapervulcanization.

*In numerator under 20°C, in denominator under 100°C

We can see from the Table 2, that plasticity and Mooney viscosity of experimental and serial rubber mixtures have close values. The values of conventional modulus at 300%, conventional tensile strength, tear resistance, hardness, rebound elasticity and dynamic durability of experimental rubbers are higher than serial ones.

It should be noted, that experimental rubber has lower by half conventional permanent tension elongation in comparison with serial rubber, although the values of conventional tensile elongation are the similar; "tar value" and creep under 160°C are lower (in two times and more, than in two times respectively).

CONCLUSION

Thus, we learned a new rubber mixtures for the production of shaper-vulcanizers diaphragms based on ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and chlorinated EPDM (ChEPDM) obtained by the method of mechanicalchemical halide modification. Some structural characteristics of rubbers, vulcanized and physicomechanical properties of rubber compounds and rubbers based on them were studied. The conducted studies showed that the use 15 parts by weight a new chlorine-containing ethylene-propylene-diene rubber with a chlorine content of 2% (wt.) (ChEPDM) in the recipes for producing of diaphragm rubbers allows to optimize a number of specific characteristics (creep, dynamic endurance, tar value), which can lead to a significant increase in the service life of shaper-vulcanizers diaphragms. The use of the new rubber ChEPDM also makes it possible to slightly increase the conventional tensile strength, rebound elasticity and relative residual elongation after rupture, while maintaining the remaining properties of rubber compounds and vulcanizates at the required level.

It should be noted, that developed new technology of obtaining of chlorine-containing rubbers permits to manufacture competitive chlorine-containing polyolefin rubbers. Also ChEPDM is rubber which does not have analogues on synthetic rubbers market, can be used as polymeric antioxidant. In addition, as a result of the work carried out, it was found that the use of ChEPDM prevents the resin migrating to the surface of rubber items, which

makes it possible to maintain the smoothness of the surface of the shaper-vulcanizers diaphragms and hence allows to achieve a better surface of the sealing layer of the pneumatic tire.

Acknowledgments

The materials under investigation were studied with the equipment of the common use centers at Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences and Plekhanov Russian University of Economics. This study was financed by a grant from the Plekhanov Russian University of Economics.

REFERENCES

- 1. S.F. Thames, Z.A. He. Synthesis, characterization, and coating applications of chlorinated hydroxyrubber. Journal of Applied Polymer Science. 1994. №7. 917-923.
- 2. J. W. Cook, S. Edge and D.E. Packham. The adhesion of natural rubber to steel and the use of the peel test to study its nature. International Journal of Adhesion and Adhesives, 17, 333-337 (1997)
- 3. J. Lindsay, Materials World, May, 266-268 (1999)
- 4. J.W. Cook, S. Edge, D.E. Packham. Infrared spectroscopic studies of the interaction between natural rubber and chlorinated natural rubber. Journal of Materials Science Letters. 16, 445-447 (1997)
- 5. W.F. Watson. Mechanico-chemical reactions of polymers. Macromolecular Chemistry and Physics. 34, 240–252 (1959)
- 6. G. Ayrey, C.G. Moore, W. F. Watson. Mastication. Part III. Chemical verification of the mechanical degradation mechanism of cold mastication. Journal of Polymer Science. 19, 1–15 (1956)
- 7. A.A. Popov, G.E. Zaikov. Effect of stresses on polymer oxidation. Quantitative aspects. Iii. Kinetics. Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics. 27, 379-457 (1987)
- 8. A. A. Popov, G. E. Zaikov, N. N. Semeriov. Kinetics of Chemical Reactions of Stressed Polymers. International Journal of Polymeric Materials. 17, 143-149 (1992)
- 9. Andriasyan Yu.O, Mikhailov I.A., Dvoryashina T. N., Karpova S.G., Popov A. A., Moskalev Y.G. Studying the properties of elastomeric composites of SKI-3 isoprene rubber and chlorine-containing butyl rubber. International Polymer Science and Technology. 5, 15-18 (2011)
- 10. Yu.O. Andriasyan, A.E. Kornev, G.M. Ronkin. A method for producing a chlorinated elastomer. RU Patent No. 2215750. 2002.
- 11. Yu.O. Andriasyan, Yu.G. Moskalev. A method for producing a chlorinated filled elastomer. RU Patent No. 2296770, 2005.
- 12. Sukhareva, K.V., Mikhailov, I.A., Andriasyan, Yu.O., Popov, A.A. Thermal mechano-chemical modification of butyl rubber in the presence of chlorine containing reagents (2016) Gummi, Fasern, Kunststoffe, 69 (6), pp. 374-376.
- 13. Mikhaylov, I.A., Sukhareva, K.V., Andriasyan, Y.O., Popov, A.A., Vorontsov, N.V. Mechanochemical modification of natural rubber(2016) AIP Conference Proceedings, 1783, art. no. 020153
- 14. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance 2nd Ed. Edited by J. Dick, Hanser Publishers, 2009.

МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ MECHANISM OF CHANGING THE POLYETHETRAFLUOROETHYLENE SURFACE PROPERTIES IN GAMMA-IRRADIATION

Обвинцев А. Ю.¹, Хатипов С. А.², Серов С. А.¹, Садовская Н. В.¹, Бузник В. М.³

Obvintsev A. Yu.¹, Khatipov S. A.², Serov S. A.¹, Bouznik V. M.³

1 - Государственный научный центр РФ АО «Ордена Трудового Красного Знамени научноисследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия obvsun@mail.ru 2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических

соединений им. А.Н. Несмеянова» Российской Академии наук, Москва, Россия sakh@mail.ru

3 - Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва, Россия

Проведено сравнительное исследование влияния гамма-облучения на краевой угол смачивания, величину электрической поляризации и диэлектрический инкремент ∆є для спеченного и неспеченного ПТФЭ суспензионной полимеризации. Обнаружена корреляция в поведении параметра ∆є, характеризующего объемные свойства, и показателями поверхностных свойств. На основе количественного анализа дозовых зависимостей межмолекулярных взаимодействий в рамках модели Лифшица для систем ПТФЭ-вода и ПТФЭтетрадекан предложена физико-химическая модель регулирования поверхностной энергии ПТФЭ и работы адгезии полярной жидкости, основанная на формировании двойного электростатического слоя за счет образования в объеме облученного полимера свободных заряженных частиц (электронов и дырок).

A comparative study of the effect of gamma irradiation on the wetting contact angle, the magnitude of the electric polarization, and the dielectric increment $\Delta \varepsilon$ of sintered and unsintered PTFE suspension polymerization was carried out. A correlation was found in the behavior of the parameter $\Delta \varepsilon$ characterizing the volume properties and the parameters of the surface properties. A physicochemical model is proposed for controlling the surface energy of PTFE and the work of adhesion of a polar liquid. A quantitative analysis of the dose dependences of intermolecular interactions was used in the framework of the Lifshitz theory for PTFE-water and PTFE-tetradecane systems. The model is based on the formation of a double electrostatic layer due to the formation of free charged particles (electrons and holes).

ПТФЭ обладает высокими антиадгезионными свойствами и низкой поверхностной энергией (ПЭ), что ограничивает его совместимость с другими материалами. В связи с этим при создании композитов, в которых ПТФЭ является наполнителем, частицы неспеченного порошка ПТФЭ модифицируют с целью увеличения их поверхностной энергии [1]. Установлено, что адгезионные свойства неспеченного порошка ПТФЭ является актуальной задачей при создании клеевых соединений и многих других практических приложений [2]. Для регулирования поверхностных свойств ПТФЭ актуально изучение механизма изменения поверхностной энергии.

Целью данной работы является изучение механизма увеличения адгезии ПТФЭ под действием гамма облучения для её контролируемого изменения. Представлены результаты сравнительного исследования влияния гамма - облучения при комнатной температуре в воздухе на изменение ПЭ спеченного и неспеченного ПТФЭ. Проведены теоретические расчеты вклада дисперсионной составляющей в работу адгезии по воде и по тетрадекану для исходного и облученного ПТФЭ.

Изменение работы адгезии образцов ПТФЭ определяли методом смачивания поверхности тестовыми жидкостями путем измерения краевых углов. Краевые углы измеряли методом лежащей капли [3] на приборе фирмы KRUSS EasyDrop.

Для исследования неспеченного ПТФЭ (образцы Ф4ПН) использовали порошок суспензионной полимеризации. После облучения порошок прессовали в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 1 мм.

Образцы спеченного ПТФЭ (образцы Ф4) для измерения краевых углов использовали в виде брусков размером 25×15×15 мм. Часть брусков спеченного ПТФЭ, подвергали предварительному модифицированию гамма-квантами ⁶⁰Со при температуре выше точки плавления при поглощенной дозе 200 кГр (образцы Ф4РМ) [4]. Затем, образцы Ф4ПН, Ф4, Ф4РМ, облучали на гамма-установке PB-1200 на воздухе при комнатной температуре при мощности поглощенной дозы 0.65 Гр/с. Дозы облучения составляли: 10, 20, 50, 100, 200, 500 кГр.

Результаты измерения контактных углов по воде и тетрадекану в зависимости от дозы облучения для образцов Ф4ПН, Ф4, Ф4РМ приведены на рис.1 и рис.2. Используя полученные значения, рассчитаны относительные изменения работы адгезии (воды $\eta(H_2 0) = \Delta \gamma_{SL}^{(H_2 0)} / \gamma_{SL}^{(H_2 0)}$ и тетрадекана $\eta(C_{14}H_{30}) = \Delta \gamma_{SL}^{C_{14}H_{30}} / \gamma_{SL}^{C_{14}H_{30}}$) и ПЭ методом Оуэнса-Вендта ($\eta_s^{dis} = \Delta \gamma_s^{dis} / \gamma_s^{dis}$ И $\eta_s^{pol} = \Delta \gamma_s^{pol} / \gamma_s^{pol}$). Здесь, $\gamma_s^{dis} -$ дисперсионный, γ_s^{pol} - полярный компоненты поверхностной энергии; $\gamma_{SL}^{H_2 0}$ - значение работы адгезии воды и $\gamma_{SI}^{C_{14}H_{30}}$ - тетрадекана. Результаты расчетов представлены в табл. 1



Таблица 1. Относительные изменен	ния (%) дисперсионной и пол	ярной компонент ПЭ ПТФЭ (η ^{dis} и
$\eta_s^{_{pol}}$) и работы адгезии для воды $\eta(H_20)$	и тетрадекана $\eta(C_{14}H_{30})$ в .	зависимости от поглощенной дозы.

Образец	η_s^{dis}	$\eta_s^{_{pol}}$	$\eta(H_20)$	$\eta(C_{14}H_{30})$
Ф4ПН-100	5.5	106	7.23	2.83
-200	5.5	253	12.5	2.83
-500	7.6	453	19.0	3.70
Ф4-100	3.19	260	11.9	3.70
-200	5.10	540	20.2	3.92
-500	8.20	1980	45.5	3.90
Ф4РМ-100	2.43	197	13.1	0.64
-200	4.52	468	25.0	2.37
-500	6.20	1203	47.0	3.0

Образец	$\eta_{\varepsilon}^{dis}(H_20)$	$\eta_{\varepsilon}^{dis}(C_{14}H_{30})$	$\eta_{ ho}^{\scriptscriptstyle dis}$	$\eta^{dis}_{arepsilon, ho}(H_20)$	$\eta^{dis}_{arepsilon, ho}(C_{14}H_{30})$
Ф4ПН-100	0	0	0	0	0
-200	0	0	0	0	0
-500	0.01	0.003	~0	0.01	0.003
Ф4-100	5.43	1.53	2.7	8.13	4.23
-200	5.65	1.60	3.0	8.65	4.60
-500	5.70	1.60	3.5	9.20	5.10
Ф4РМ-100	5.50	1.60	0.3	5.80	1.90
-200	5.70	1.60	0.4	6.10	2.00
-500	5.77	1.60	0.6	6.37	2.20

Таблица 2. Относительные изменения (%) Ван-дер-Ваальсовской (η^{dis}) составляющей работы адгезии для воды и тетрадекана, рассчитанные по теории Лифшица.

В рамках теории Лифшица проведен количественный анализ межмолекулярного взаимодействия тестовой жидкости с поверхностью облученного ПТФЭ для образцов Ф4ПН, Ф4 и Ф4РМ. Использовались ранее полученные данные по увеличению диэлектрического инкремента и плотности в зависимости от дозы облучения [4]. В табл. 2 сведены расчетные значения относительных изменений Ван-дер-Ваальсовской работы адгезии, с учетом радиационно диэлектрического эффекта (РДЭ) и плотности при различных поглощенных дозах. Видно, что суммарные изменения энергии межмолекулярных взаимодействий, связанных через диэлектрическую проницаемость с диполь-дипольным, индукционным и обменным взаимодействием, не превышают 9.2% для Ф4 при дозе 500 кГр, тогда как в тех же условиях экспериментальное значение составляет 45.5% (табл. 1). Различия расчетных значений суммарных изменений общей относительной работы адгезии $\eta_{\varepsilon,\rho}^{dis}(H_20)$ и $\eta_{\varepsilon,\rho}^{dis}(C_{14}H_{30})$ для образцов Ф4ПН, Ф4 и Ф4РМ объясняются различием в концентрации ионных пар и согласуются с данными, полученными в [4].

Согласно ионно-парному механизму РДЭ в облученном ПТФЭ определяется подвижностью дырок в поле неподвижных электронов [5]. В этом случае часть подвижных дырок вблизи поверхности ПТФЭ, вышедших из сферы кулоновского взаимодействия электронов, будут оказывать ориентирующее действие на диполи воды и тем самым способствовать формированию двойного электростатического слоя. Поскольку энергия ион-дипольного взаимодействия на несколько порядков величины больше диполь-дипольного взаимодействия на несколько порядков то движных носителей заряда может вызвать значительное увеличение работы адгезии полярной жидкости. Таким образом, механизм иондипольного взаимодействия дать не противоречивое объяснение полученным экспериментальным и теоретическим результатам.

Полученные результаты свидетельствуют о единой природе изменений диэлектрических характеристик, работы адгезии и полярной компоненты ПЭ при облучении ПТФЭ. На основе количественного анализа дозовых зависимостей межмолекулярных взаимодействий в рамках теории Лифшица для систем ПТФЭ-вода и ПТФЭ-тетрадекан предложена физико-химическая модель регулирования ПЭ ПТФЭ и работы адгезии полярной жидкости, основанная на формировании двойного электростатического слоя за счет образования в объеме облученного полимера свободных заряженных частиц (электронов и дырок).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Burger W., Lunkwitz K., Pompe G. et al. // Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. P. 1973.
- 2. Бузник В.М. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 29.
- 3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

- 4. Обвинцев А.Ю., Садовская Н.В., Хатипов С.А., Бузник В.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 9. С. 34–42.
- 5. Хатипов С.А., Жутаева Ю.Р. Радиационно-индуцированная электропроводность и поляризация полимерных диэлектриков. Изд-во Техсервис. 2011. 140 с.
- 6. Израелашвили Дж.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы // пер. с англ. М.И. Охапкин, К.И. Зельдович; научн. ред. И.В. Яминский. М.: Научный Мир, 2011. 456 с.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL CHANGES AS A RESULT OF IRRADIATION

OF CERAMICS BASED ON NITRIDES OF TITANIUM, ZIRCONIUM AND HAFNIUM BY HIGH-ENERGY IONS OF XENON

Огарков А.И., Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.

Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова PAH,imet@imet.ac.ru

Эффект облучения нитридов титана и гафния проявляется в образовании нано- и микропор в приповерхностном слое образцов. Для приповерхностного слоя необлученных и облученных образов нитрида циркония характерна нанопористость. Наличие пор в необлученных образцах ZrN_x, по-видимому, дает возможность структурной релаксации без образования дополнительного количества пор при облучении. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x, больше, чем для необлученного образца. Методом высокоразрешающей ПЭМ в облученных образцах ZrN_x выявлены локальные нарушения кристаллической структуры недислокационного характера, природа которых связана с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона.

The effect of irradiation of titanium and hafnium nitrides is manifested in the formation of nano- and micropores in the near-surface layer of the samples. Nanosporosity is characteristic for the near-surface layer of unirradiated and irradiated zirconium nitride samples. The presence of pores in unirradiated ZrN_x samples apparently gives the possibility of structural relaxation without the formation of an additional number of pores upon irradiation. The pore size, characteristic for irradiated ZrN_x, is greater than for the unirradiated sample. By method of high-resolution TEM in irradiated ZrNx samples revealed local disruptions of the non-dislocation crystal structure, the nature of which is related to the action of high-energy xenon ions.

Цель работы – установление структурно-морфологических изменений в результате облучения высокоэнергетическими ионами ксенона образцов нитридов Ti, Zr и Hf.

Процесс нитридизации титана осуществляли при 1 700°С, циркония и гафния – при 2 000°С в течение 60 мин.² В качестве заготовок использовали ленты длиной 60 мм и сечением 3.0 мм × 0.5 мм, изготовленные из фольги титана ВТ1-0 (ГОСТ 19807-74), циркония Э-110 (ТУ 95.166-83) и гафния ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77). Облучение ионами ⁺²⁴Хе¹³⁶ (энергия 167 МэВ до флюенса 5.3×10¹⁴ см⁻², температура 20÷25°С, суммарное время облучения – 10 суток) проводили на ускорителе ИЦ-100, входящем в состав циклотронного комплекса Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). Использование иона ксенона с данной энергией, не являющегося радиоактивным, позволяет имитировать

² Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*). – 2008.

образование осколков деления урана.

Фазовый состав. Фазовый состав компактных образцов нитридов Ti, Zr и Hf после облучения практически не изменяется, параметр кристаллической решетки сохраняется.

Морфология свободной поверхности и поверхности поперечного скола. На рис. 1 представлены **РЭМ**изображения свободной поверхности образца TiN_x до облучения *(а)*, после облучения *(б)* и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (*в*), из которых следует, что в результате облучения увеличивается открытая пористость приповерхностного слоя. Судя по кристаллографической огранке пор можно сделать заключение о том, что структурная релаксация, инициированная облучением, завершена.

РЭМ-изображения поверхности поперечного скола облученного образца HfN_x (рис. 2) свидетельствуют об аналогичном проявлении эффекта облучения: радиационное стимулирование образования вакансий и их коалесценция с последующим огранением пор. Поверхность открытых пор имеет более совершенное огранение. Размер пор, характерный для HfN_x, на порядок величины больше, чем для TiN_x.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности поперечного скола образца ZrN_x до облучения (*a*), свободной поверхности после облучения (*б*) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (*в*). Из них следует примерно равная плотность пор для исходного и облученного образцов. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x, больше, чем для необлученного образца. Это можно объяснить тем, что образующиеся в результате облучения вакансии диффундируют к уже имеющимся порам, и образование новых пор практически не происходит.

На рис. 4 представлено ПЭМ-изображение "cross-section" образца ZrN_x после облучения. Электронограмма выделенного участка характеризует ориентацию кристаллита осью <110> перпендикулярно поверхности образца (плоскость изображения (001)). Поры, в основном, сосредоточены в зоне свободной поверхности образца. Изгибные контуры экстинкции свидетельствуют о напряженном состоянии. В приповерхностной области образца (рис. 5) выявлены границы зерен *(а)* и ряды дислокаций, образующие границы субзерен *(б)*.

На рис. 6 представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x. Наблюдаемые локальные нарушения трансляционной симметрии могут быть следствием облучения. Плотность нарушений порядка 10¹¹ см⁻² при толщине исследуемого образца 5÷10 нм. Недислокационный характер наблюдаемых нарушений в отличие от наблюдаемых в необлученных образцах ZrN_x³ позволяет связать их природу с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона.

Эффект облучения нитридов титана и гафния проявляется в образовании нано- и микропор в приповерхностном слое образцов.

Для приповерхностного слоя необлученных и облученных образов нитрида циркония характерна нанопористость. Наличие пор в необлученных образцах ZrN_{*}, по-видимому, дает возможность структурной релаксации без образования дополнительного количества пор при облучении. Размер пор, характерный для облученного ZrN_{*}, больше, чем для необлученного образца. Методом высокоразрешающей **ПЭМ** в облученных образцах ZrN_{*} выявлены локальные нарушения кристаллической структуры недислокационного характера, природа которых связана с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона.



³ *Кузнецов К.Б., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Третьяков Н.Н., Саприна М.П., Костюченко А.В., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А.* Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридизации циркониевой фольги // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 893-900.

Рис. 1 – РЭМ-изображения свободной поверхности образца TiN_x до облучения (а), после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (в).



Рис. 2 – РЭМ-изображения поверхности поперечного скола облученного образца HfN_x.



Рис. 3 – РЭМ-изображения поверхности поперечного скола образца ZrN_x до облучения (а), свободной поверхности после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя (в).



Рис. 4 – ПЭМизображение "cross-section" образца ZrN_x после облучения.









Рис. 6 – ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x (выделены области с нарушением трансляционной симметрии).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность академику РАН *Иевлеву В.М. (Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва)* за помощь в интерпретации результатов.

ZrN_x после облучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

ЗАВИСИМОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРУЖИНО-РЕССОРНЫХ СТАЛЕЙ ОТ РАЗМЕРА ЗЕРНА DEPENDENCE OF THE CYCLIC DURABILITY OF SPRING-RESONIAL STEELS FROM THE SIZE OF GRAIN

Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В., Филиппов А.А.

Pachurin V.G., Galkin V.V., Pachurin G.V., Filippov A.A.

Россия, ФГБУ ВО Нижегородский государственный технический университет им. Р.А. Алексеева, e-mail: pachuringv@mail.ru

Большая часть разрушения элементов машин и оборудования в процессе эксплуатации носит усталостный характер. В статье предлагается метод прогнозирования циклической долговечности пружиннопружинной стали: оценка ожидаемой циклической долговечности сталей 50ХГФА и 60С2А в диапазоне 10⁵⁻ 10⁶ по величине зерна, что позволяет значительно сократить время ее оценки за счет исключения длительных усталостных испытаний. Кроме того, он также позволяет выбрать оптимальный режим из конкурирующих технологических обработок по параметру циклической долговечности также без длительных трудоемких испытаний на усталость.

Most of the destruction of machinery and equipment in the process of exploitation is fatigue. The article proposes a method for predicting the cyclic durability of spring-spring steel: an estimate of the expected cyclic durability of 50XFΦA and 60C2A steels in the range of 105-106 for grain size, which allows to significantly reduce the time of its evaluation by eliminating long fatigue tests. In addition, it also allows you to select the optimal mode from competing technological treatments for the cyclic durability parameter also without long laborious fatigue tests.

Наиболее распространенным видом эксплуатационных разрушений инженерных конструкций является усталостное разрушение, что часто приводит к серьезным материальным потерям, а порой и человеческим жертвам. Отсюда вопросы долговечности (работоспособности) работы деталей, узлов, машин и технических устройств в целом являются приоритетными направлениями современной науки и важнейшей задачей промышленности [1].

В промышленном производстве широко используются металлические изделия, которые изготавливаются различными способами обработки. Как правило, все прочностные металлические детали машин изготавливаются из заготовок, полученных методом горячей или холодной обработки давлением. Различные условия эксплуатации отличаются величиной, характером нагрузки, температурными условиями и средой, которые по-разному влияют на процессы упрочнения металла и его сопротивления усталостному разрушению [2]. К числу факторов, влияющих на структурное состояние материала [3], относятся размер зерна, тип микроструктуры, вид термообработки и наличие остаточных напряжений на уровне микро и субструктуры. При этом многие исследователи отмечают, что важнейшим структурным параметром поликристаллических металлических материалов, влияющим на зарождение и распространение трещин, является размер зерна [4], поскольку границы зерен могут быть эффективными барьерами для развития процессов скольжения.

Пластическая деформация в холодном или горячем состоянии влияет на структуру металла на всех ее уровнях, при этом она одновременно может сочетаться с термической обработкой. На уровне тонкой структуры она изменяет плотность и структуру дефектов кристаллической решетки, на микроуровне – величину зерна, морфологию, величину остаточных напряжений, на макроуровне является причиной возникновения остаточных макронапряжений в силу неравномерности деформации в объеме формоизменяемой заготовки и текстуры деформации.

При этом по мнению [5] размер зерна представляет тот структурный параметр, который легче всего выделить, и который может установить аналитические соотношения между структурой и свойствами. Это

позволяет косвенным образом оценить механические характеристики и служебные свойства материала, и как следствие, в технических требованиях ответственных изделий задается балл зерна.

Обработка металлов и сплавов давлением в горячем состоянии имеет огромное применение в производстве во всех ее видах. В условиях горячей деформации при температурах свыше 0,4Тпл происходит процесс рекристаллизации и образование новых зерен взамен деформированных.

В качестве основного параметра, влияющего на сопротивление усталости пластически деформированных металлов и сплавов в условиях горячей обработки предлагается рассматривать величину размера рекристаллизационного зерна, т.к. с увеличением степени рекристаллизации снижается циклическая долговечность материала.

В данной работе представлены результаты изучения взаимосвязи между формируемой технологией изготовления структурой и сопротивлением усталости металлоизделия.

Проводились микроструктурные исследования [6] в рессорной стали 50ХГФА с целью определения размера зерна для образцов с разными степенями технологической деформации (степенями обжатия). Для этого плоские образцы вырезались методом проволочной электроэрозионной резки из раскатанных на клин и термически обработанных металлов (рис. 2). Микроструктура по всей длине рессорного листа стали 50ХГФА состоит из сорбита и феррита.

По длине прокатанного листа определялся размер зерна. С этой целью, на основании применения оптической цифровой микроскопии, был разработан специализированный программный пакет с использованием программного обеспечения NI Vision и среды разработки LabVIEW фирмы National Instruments [7]. В состав пакета входят две программы. Первая обеспечивает количественные измерения и обсчет микроструктуры металла. Для этого производится бинаризация цифровых фотографий микроструктуры, в результате которой элементы изображения разделяются на объекты – зерна и фон.

Полученные образцы испытывались на усталость (консольно-симметричный изгиб) при одинаковом напряжении [6], обеспечивающими уровень циклической долговечности в области 10⁵-10⁶ циклов.

В результате анализа экспериментальных данных получили уравнение зависимости количества циклов до разрушения образцов стали 50ХГФА от величины зерна (рис. 1).



Рис. 1 - Зависимость числа циклов до разрушения стали 50ХГФА от размера зерна

Зависимость количества циклов до разрушения стали 50ХГФА от величины зерна:

*R*² = 0,93,

где У-число циклов до разрушения;

х – размер зерна, мкм;

R – коэффициент корреляции.

Результаты аналогичных исследований на стали 60С2А показали, что отклонения циклической долговечности в экспериментах от данных, полученных по уравнению 1, не превышали 6%. Это дает основание в данном случае полагать в качестве основного контролирующего параметра, характеризующего сопротивление усталости, размер зерна [8].

Выводы.

По установленной экспериментальной зависимости можно оценивать ожидаемую циклическую долговечность пружино-рессорных сталей типа 50ХГФА и 60С2А по размеру сформированного технологией изготовления структурой зерна, что существенно сокращает время ее оценки для сталей этого типа. Кроме того, можно выбрать оптимальный режим из конкурирующих технологических обработок по параметру цикличной долговечности методом сравнения по величине образованного зерна.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Пачурин Г.В., Галкин В.В., Пачурин В.Г. Долговечность упрочненных металлов и сплавов: учебное пособие / Г.В. Пачурин, В.В. Галкин, В.Г. Пачурин. Старый Оскол: ТНТ, 2017. 228 с.
- 2. Галкин В.В., Пачурин В.Г., Пачурин Г.В. Структурно-механические и усталостные свойства штампованных на молоте и прессе листовых гофрированных панелей из сплава ЭИ 878 // Фундаментальные исследования. 2013. № 10-15. С. 3294-3298.
- 3. Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В. Оценка деформационной неоднородности в раскатанных изделиях с клиновым профилем // Фундаментальные исследования. 2014. № 11-4. С. 765-773.
- 4. Терентьев В.Ф. Усталостная прочность металла и сплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 288 с.
- 5. Бэкофен В. Процессы деформации / В. Бекофен. Массачусетс, Калифорния, 1972. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1977. 288 с.
- 6. Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В. Проектирование штампованных изделий с высокими усталостными свойствами: Монография. Издатель LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany. 2016. 117 с. (№ ISBN: 978-3-659-90930-6).
- 7. Манцеров С.А., Галкин В.В., Терещенко Е.Г., Дербенев А.А., Хадаев Р.Г., Пачурин В.Г. Определение величины зерна для оценки степени рекристаллизации горячедеформированных сталей и сплавов. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2105611190. Заявка 20146663 от 09.12.2014 г. Дата гос. регистр. в реестре программ для ЭВМ 26.01.2015 г.
- 8. Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В., Филиппов А.А. Способ прогнозирования циклической долговечности металлов / Патент RU 2 619 480 C1 МПК G01N 3/32. 2016117940; Заявл. 10.05.2016; Опубл. 16.05.2017 Бюл. № 14.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ПОДГОТОВКА КАЧЕСТВЕННОГО СОРТОВОГО ПРОКАТА С НАГРЕВОМ ТОКАМИ ВЫСОКО ЧАСТОТЫ

RESOURCE-SAVING PREPARATION OF QUALITY VARIOUS ROLLING WITH HEATING FREQUENCY CURRENTS

Пачурин В.Г., Филиппов А.А., Пачурин Г.В.

Pachurin V.G., Filippov A.A., Pachurin G.V.

Россия, ФГБУ ВО Нижегородский государственный технический университет им. Р.А. Алексеева, e-mail: pachuringv@mail.ru

В работе предлагается ресурсосберегающая и по сравнению с действующим производством более экологически чистая технология производства высококачественной горячекатаной стали, исключающая дорогостоящие операции отжига в колпаковых печах и механическую обточку поверхностных дефектов. В этом случае калиброванный прокат обладает высокой способностью к холодной пластической деформации.

The paper offers a resource-saving and, in comparison with the current production, a more environmentally friendly technology for the production of high-quality hot-rolled steel, which excludes costly annealing operations in bell furnaces and mechanical turning of surface defects. In this case, the calibrated rolling has a high capacity for cold plastic deformation.

Разработка конкурентоспособных технологий производства калиброванного проката предполагает появление дополнительных резервов повышения качества металлопродукции в процессе технологического передела, начиная от оптимизации структуры металла, технологии его деформации [1] и заканчивая различными способами подготовки поверхности перед холодной объёмной штамповкой [2]. Это должно не только снизить расходы на техпроцесс изготовления проката, но и уменьшить нагрузки на формообразующий инструмент и на возможность изготовления крепежных изделий с более сложной геометрией.

В производстве любых крепежных изделий и проволоки горячекатаному и калиброванному прокату предъявляются нормативные требования в отношении механических характеристик, эксплуатационной долговечности и состоянию поверхностного слоя [3]. Одновременно усиливается потребность в снижении затрат изготовления крепежа различного назначения, экономии материальных и энергетических ресурсов [4], а также снижении рисков безопасности производственных процессов и решения острых экологических проблем.

К технологическим свойствам металла, подвергаемого холодной высадке, относятся его способность выдерживать без разрушения испытание на осадку под воздействием деформируемого инструмента. Наилучшая способность сталей к холодной высадке практически обеспечивается в том случае, если образец выдерживает испытание на осадку до 1/3 Н и менее. Эффективность волочильного производства ограничена рассогласованием скоростей процессов на различных его этапах. Производство проката включает в себя операции подготовки к волочению, первичному волочению, промежуточной термообработки, повторному волочению и заключительной термообработки.

Наиболее распространенной термической операцией подготовки проката из среднеуглеродистых и легированных сталей перед холодной объемной штамповкой является отжиг на зернистый перлит в камерных или колпаковых печах [5]. Продолжительность отжига в данных печах составляет 24 час и более. Но даже после такой длительной термической выдержки в структуре металлопроката встречаются участки со следами пластинчатого перлита и не по всей длине мотка обеспечивается равномерность свойств, необходимые для дальнейшей технологической обработки с целью получения из него крепежа методом холодной объемной штамповки.

Продолжительность отжига в данных печах составляет до 36 часов. Но даже после такой длительной термической выдержки в структуре металлопроката могут встречаться участки со следами пластинчатого
перлита и не обеспечивается равномерность свойств по всей длине мотка. К крепежным изделиям предъявляются повышенные требования к наличию поверхностных дефектов – глубина поверхностных дефектов, наличие обезуглероженного слоя и чистота поверхностного слоя. В действующих технологиях подготовки горячекатаный прокат подвергают пластическому упрочнению и снятию недопустимых дефектов поверхности путем дорогостоящей операцией обточки. Подобная технологическая операция приводит к значительному удорожанию метизных изделий. Высокая стоимость крепежа, изготовленного в РФ, представляется негативным технико-экономическим показателем как для метизного производства, так и для всех областей промышленности, которые используют его [6]. Для метизного производства – это повышенное использование металла при производстве болтов и гаек, а для остальных – ухудшение их эксплуатационных качеств металлоконструкций. В итоге все это негативно отражается на конкурентоспособности выпускаемых крепежных изделий, металлоконструкций, автомобилей и т.д. [7].

Существующая проблема производства проволоки и проката без отжига на структуру зернистого перлита и рекристаллизационного отжига в колпаковых печах, а также обточки поверхности проката представляет собой актуальную задачу для волочильного производства.

Приоритетным направлением в решении этой задачи авторы настоящей работы видят в снижении стоимости производимого проката и проволоки за счёт рационализации структурного подхода при изготовлении, когда обеспечивается функциональное управление свойствами стали. Оптимизацию подготовки структурно-механических свойств авторы статьи связывают с использованием фактора степени упрочнения, положительного влияния механо-электротермической подготовки структурно-механических свойств металла на изменение механических характеристик, микроструктуры и глубины обезуглероженного слоя проката. Причём предполагается достижение такого же уровня механических характеристик и качество поверхности, которые регламентирует ГОСТ 10702-78. Данное решение подкреплено накопленным опытом метизного производства, свидетельствующим о возможности при подготовке горячекатаного проката отказаться в ряде случаев от традиционного термического отжига проката в печах. Негативные проявления традиционного термического отжига в полной мере относятся к калиброванному прокату для изготовления ответственного крепежа для автомобильной промышленности. Предлагаемое техническое решение не исключает термического отжига, но он производится в виде индукционного нагрева, так как обеспечивает высокую стабильность поддержания температурного режима и исключает образования обезуглероженного слоя. В плане исследования предлагаемого технического решения предпочтительной представляется сталь 40Х с химическим составом по ГОСТ 10702-78. Она имеет наибольшее распространение при изготовлении упрочняемых крепёжных изделий. Результаты исследования микроструктуры горячекатаного проката диаметром 12,0 показали, что она представляет собой «перлит + феррит». При этом горячекатаный прокат имеет по длине неравномерные механические характеристики.

Прочностные характеристики у образцов, взятых от внутренних и внешних концов различны: σ_{B} , и $\sigma_{0,2}$ выше у внешних концов и ниже у внутренних концов мотка. Это связано с более высокой скоростью охлаждения внешней стороны мотка после охлаждения на столе прокатного стана на металлургическом комбинате. Микроструктура у внешних концов более мелкодисперсная, хотя составляющая её одинаковая. Пластические характеристики и твердость у внешних и внутренних концов практически одинаковые.

Термическая обработка наиболее распространенная технологическая операция при изготовлении крепежных изделий. Термический нагрев проката способом ТВЧ длится не более 6 мин. С целью медленного охлаждения мотков металла используют термоемкости, в которых охлаждение длится не более 4 часов. В процессе разработки ресурсосберегающих технологий получения калиброванного проката достаточно важным звеном является структурный подход при подготовке сортового металлопроката, обеспечивающий функциональное управление его свойствами за счет изменения дисперсности зерна, количества и морфологии фазовых составляющих [8].

После отжига с нагревом ТВЧ микроструктура проката становится менее мелкодисперсной и более равномерной по сравнению микроструктурой горячекатаного проката. Такое изменение структурного состояния приводит к снижению прочностных характеристик, твердости и повышению пластичности.

С увеличением количества отжигов с нагревом металла ТВЧ при температуре 760-780°С после холодной пластической деформации волочением наблюдается значительное изменение микроструктурного состояния, а именно сорбитообразный перлит становиться менее дисперсным, а после отжига в структуре появляется мелкозернистый перлит. После четвертого отжига на окончательном размере достигается формирование равномерной микроструктуры, состоящей из мелкозернистого и точечного перлита и равномерно распределенного феррита. Твердость проката с такой микроструктурой не превышает НВ 194. Волочение проката через фильер в количестве трех раз после проведения термообработки с нагревом способом ТВЧ способствует постоянному упрочнению калиброванного проката, при этом его эллипсность на окончательном размере Ø 9,65 мм отсутствует.

Выводы.

При 3-х разовом волочении с оптимальными степенями обжатия после отжигов с нагревом ТВЧ окалина отсутствует, качество поверхности проката и его упрочнение, соответствующие стандарту, а на окончательном размере проката отсутствует эллипсность. Микроструктура калиброванного проката равномерная и более мелкодисперсная. Возникающий после отжига с нагревом металла ТВЧ незначительный налет окислов на поверхности проката удаляется при травлении в растворе серной кислоты в течение нескольких секунд, существенно минимизирует использование кислоты. Прокат обладает высокой способностью к холодному пластическому деформированию.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Пачурин Г.В., Галкин В.В., Пачурин В.Г. Долговечность упрочненных металлов и сплавов: учебное пособие / Г.В. Пачурин, В.В. Галкин, В.Г. Пачурин. Старый Оскол: ТНТ, 2017. 228 с.
- 2. Филиппов А.А., Пачурин Г.В., Наумов В.И., Кузьмин Н.А. Влияние поверхностного и структурного состояния на качество проката для болтов // Фундаментальные исследования. 2015. № 10-1. С. 77-82.
- 3. Филиппов А.А., Пачурин Г.В. Подготовка проката для высокопрочных болтов: Учебное пособие / А.А. Филиппов, Г.В. Пачурин; под общ. ред. Г.В. Пачурина. Старый Оскол: ТНТ, 2015. 176 с.
- 4. Pachurin G.V., Filippov A.A. Economical preparation of 40X steel for cold upsetting of bolts // Russian Engineering Research. 2008. T. 28. № 7. S. 670–673.
- 5. Пачурин В.Г., Филиппов А.А., Пачурин Г.В. Способ обработки горячекатаного проката / Патент RU 2486260 C1 C21D 8/06, C1 C21D 8/20, C1 C21D 8/10. 2012125329/02; Заявл. 18.06.2012; Опубл. 27.06.2013 Бюл. № 18.
- 6. Filippov A.A., Pachurin G.V., Naumov V.I., Kuzmin N.A. Low-Cost Treatment of Rolled Products Used to Make Long High-Strength Bolts // Metallurgist. 2016. Vol. 59. Nos. 9-10. January. S. 810-815.
- 7. Pachurin G.V., Filippov A.A. Economical preparation of 40X steel for cold upsetting of bolts // Russian Engineering Research. 2008. T. 28. № 7. S. 670–673
- Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В. Проектирование штампованных изделий с высокими усталостными свойствами: Монография. – Издатель LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany. 2016. – 117 с. (№ ISBN: 978-3-659-90930-6).

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМИТНОЙ ШИХТЫ OBTAINING CASTING BLOCKS FROM IRON-CARBON ALLOYS, BASED ON THERMIT CHARGE

Попов А.В., Комаров О.Н., Жилин С.Г., Абашкини Е.Е., Предеин В.В.

Popov AV, Komarov ON, Zhilin SG, Abashkin EE, Predein W

Российская Федерация, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, mail@imim.ru

Компонентами термитной смеси являются металлургическая окалина и алюминий. В производстве такую смесь применяют преимущественно для сваривания стыков рельсов или обогрева прибыльной части отливок. В результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей в термитной смеси, образуется железоуглеродистый расплав. Преимущество такого получения расплава - низкая стоимость компонентов, являющихся отходами. Недостаток – сложность контролирования химического состава и свойств получаемых отливок. Авторы предлагают комплексное решение проблемы регулирования свойств таких отливок из сплавов, полученных совмещенным процессом алюмотермии и обработки в терморегулируемых огнеупорных агрегатах.

Metallurgical scale and aluminium are components of thermit mixture. In production, that mixture is used primary for welding joints of rails or heating feeder head of castings. As a result of redox reaction, that runs in thermit mixture, an iron-carbon alloy forms. The advantage of melt's obtaining is low cost of components, that are waste products. The disadvantage is complexity of control chemical composition and properties of received castings. The authors offers complex problem's solution of regulation properties of castings from alloy, obtained by a combined process of aluminothermy and treatment in thermoregulated refractory aggregates.

Применение термитных технологий распространяется на многие отрасли производства, включая сварку и литейное производство, как части металлургии [1, 2]. Такие технологии позволяют включать в производственный процесс получения металлоизделий такие отходы машиностроительных и металлургических предприятий, как стружка цветных и черных сплавов (которая является отходом механообрабатывающих подразделений), а также окалину - отход прокатного, кузнечного и литейного производств. В производственных условиях использование термитных технологий осложнено необходимостью тщательного входного контроля исходных компонентов термитных смесей по ряду параметров. В большинстве случаев на предприятиях алюминиевая стружка после механообработки собирается в общей массе без сортировки по видам сплавов. Соответственно ее средний химический состав имеет широкий диапазон. Химический состав окалины также имеет широкий диапазон значений, так как обрабатывается и изготавливается продукция из различных марок сплавов. Смеси, составленные из данных исходных компонентов, могут обеспечить непредсказуемые результаты, так как даже минимальное отклонение от химического состава смесей способно изменить энергетический потенциал реакции и скорость прохождения фронта горения, что повлечет за собой изменение распределения элементов между образующимися фазами, а также изменит соотношение продуктов реакции.

Скоротечность экзотермических реакций и высокая температура образующихся продуктов не позволяют получить равновесное содержание элементов между фазами. Выдержка металла в тигле для стабилизации химического состава получаемого сплава вследствие высоких температур продуктов реакции оборачивается его повышенным износом и насыщением металлической фазы элементами футеровки как на химическом уровне, так и по механическим засорам. Наличие массивного слоя шлака на поверхности металла вносит дополнительные проблемы, связанные с контролем температурных параметров продуктов реакции и химического состава получаемых сплавов.

В связи с отмеченными проблемами применения термитных технологий, авторами был предложен вариант установки для экзотермического переплава шихтовых материалов, совмещенного с традиционными терморегулируемыми агрегатами. На рис. 1 представлена установка для осуществления совмещенного процесса получения литых заготовок включающая в себе следующие основные элементы: 1-тигель; 2-летка для слива металла; 3-летка для слива для шлака; 4-опора; 5-шлаковая чаша; 6-терморегулируемый ковш; 7- отверстие в дне тигля; 8-огнеупорная втулка; 9-отверстие для слива металла; 10-заглушка; 11-форма; 12- устройство подведения и отведения тепла; 13-запаливающее устройство.





Рис. 1. Устройство для получения отливок из железоуглеродистых сплавов с применением термитной шихты

Преимуществом применения данной установки является то, что получаемый железоуглеродистый

расплав обрабатывается отдельно в терморегулируемом ковше перед заливкой в форму. Данный способ позволяет сделать экспресс-анализ химического состава сплава, подшихтовку соответствующими материалами (например, ферросилицием, ферромарганцем и т.д.) по недостающим химическим элементам, выдержать сплав необходимое время, провести замер температур традиционными способами перед разливкой металла в форму. Исследованиями установлено, что одним из условий применения данного способа получения литых заготовок (не из кипящей стали) является введение в состав шихтовых материалов необходимого расчетного или завышенного количества восстановителя. Это вызвано тем, что максимальное количество окислов железа должно быть восстановлено для исключения кипения расплава. Избыточное содержание восстановителя в смесях вызывает его повышенное содержание в получаемых экспериментальных сплавах. Однако это устраняется увеличением времени выдержки металла в терморегулируемом ковше перед заливкой в форму. Недостающее содержание восстановителя в термитных смесях провоцирует неполное восстановление оксидов железа насыщение расплава кислородом, что, соответственно, приводит к получению кипящих марок сплавов и более характерно для металлургии при производстве слябовых заготовок. Еще одной положительной особенностью такого способа является то, что он позволяет минимизировать воздействие отклонения химического состава и загрязнения исходных шихтовых материалов на свойства и химический состав получаемых литых заготовок, приближая его к традиционным способам литья.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Комаров, О.Н. Использование термитных материалов в технологиях получения стальных отливок: монография/ И.Г. Сапченко, О.Н. Комаров, С.Г. Жилин. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2008. 166 с.
- Новохацкий, В.А. Малоотходная технология производства стальных отливок с экзотермическими прибылями/ В.А. Новохацкий, А.А. Жуков, Ю.И. Макарычев. - М.: Машиностроение, 1986. - 64 с.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ НАГРУЗКИ

STRUCTURAL AND MECHANICAL STATE OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOYS UNDER CONDITIONS OF HIGH-SPEED STRAIN

Созинов Д.С., Захарова Е.В., Барахтин Б.К.

Sozinov D.S., Zaharova E.V., Barahtin B.K.

Россия, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», mail@crism.ru

Алюминиево-магниевые сплавы имеют удовлетворительное сопротивление развитию трещин, что представляет научный и практический интерес при использовании в конструкциях динамической защиты. Динамические испытания показали, что коэффициент сопротивления динамической нагрузке отличается между двумя сплавами при высоких скоростях нагружения.

Целью работы являлось выявление возможных причин в отличии сопротивления сплавов динамической нагрузке. В мишенях сплава 1565 зерна металла сгруппированы в слои меньшей толщины, нежели в сплаве 1561. Обнаружена положительная корреляция с толщиной слоев зеренного строения металла, как вероятной длиной свободного пробега групп дислокаций.

Aluminum-magnesium alloys have a good fracture toughness that is of scientific and practical interest when using in the constructions of explosive reactive armor. Dynamic tests have shown that the dynamic loading resistance coefficient varies between two alloys under high loading rates.

The aim of the research was to identify any causes for the differences in the resistance of the alloys to the dynamic loading. In the targets of alloy 1565, the metal grains are grouped into layers of lower thickness than in alloy 1561. A positive correlation with the thickness of the layers of the grain structure of the metal was found, as the probable mean free path of dislocation groups.

Алюминиево-магниевые сплавы (магналии) широко применяются в машиностроении, судостроении, транспорте и др., благодаря хорошему сочетанию эксплуатационных свойств. Удовлетворительное сопротивление магналиев развитию трещин представляет научный и практический интерес при использовании в конструкциях динамической защиты.

Целью работы являлось выявление возможных причин в отличии сопротивления сплавов динамической нагрузке.

Задачами работы являлось: выявление изменений структурного состояния мишеней при разных скоростях воздействия; установить причины отличия в сопротивлении динамической нагрузке и структурных изменений двух сплавов.

Мишени в форме дисков Ø60 мм и толщиной 7 мм изготавливались из сплавов 1561 и 1565. Удар плоским бойком Ø25 мм производился в диапазоне скоростей 200-700 м/с. Испытания показали, что при ударе со скоростями 200-450 м/с сопротивление сплавов идентично. С ростом скорости бойка свыше 450 м/с динамическое сопротивление сплава 1565 продолжает расти, а в сплаве 1561 прекращается.

В условиях высокоскоростного нагружения энергия механического импульса рассеивается в приграничных объемах слоистой структуры. Металлографическим исследованием установлено, что в мишенях сплава 1565 зерна металла сгруппированы в слои меньшей толщины, нежели в сплаве 1561. В структуре исследованных мишеней выявленные различия в толщине слоев зерен явились причиной отличия в скоростной зависимости динамического сопротивления металла.



Рис. 1. Металлографические исследования мишеней из сплавов 1561 и 1565 после динамических испытаний при скорости нагружения 650 м/с.

Выявленные особенности позволяют полагать, что в условиях динамического воздействия в мишенях реализовалось сжатие вдоль одной оси, которое трансформировалось в объемное разноименное деформированное состояние.

Зафиксировано, что механическая энергия упругопластического фронта ударной волны расходуется на образование приграничных трещин расслоения. В структуре металла наблюдается типичная ступенчатая откольная щель, расположенная перпендикулярно направлению распространения волны нагрузки, характеризуется зигзагами под углом 45° к направлению распространения волны.

Поверхности трещин состоят из чередующихся участков сдвига и отрыва, в которых обнаружена положительная корреляция с толщиной слоев зеренного строения металла как вероятной длиной свободного пробега групп дислокаций. Высказанное предположение объясняет пороговый эффект влияния скорости ударника на динамическое сопротивление металла.

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ДЕГРАДАЦИИ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

POSSIBLE REASONS OF CREEP STRENGTH BREAKDOWN IN HIGH-CR MARTENSITIC STEELS

Федосеева А.Э., Дудова Н.Р.

Fedoseeva A., Dudova N.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, fedoseeva@bsu.edu.ru

9%Сг мартенситные стали являются потенциальным материалом для изготовления элементов котлов, труб и паропроводов энергоблоков, способных работать при суперсверхкритических параметрах пара (T=600-620°C, P=25-30 MПа). Снижение сопротивления ползучести данных сталей возникает из-за перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения, однако, причины его появления до сих пор не полно изучены для 9%Сг мартенситных сталей. Детальный анализ структуры образцов после ползучести методами просвечивающей и растровой электронных микроскопий позволил установить связь между переломом на кривой длительной прочности и структурными изменениями, протекающими в процессе ползучести, в 9%Сг мартенситных сталях.

9%Cr martensitic steels are perspective materials for elements of boilers, tubes and pipes for fossil power plants which are able to work at ultra-supercritical parameters of steam (T=600-620°C, P=25-30 MPa). Well-known creep strength breakdown occurs that leads to decreasing long-term creep strength, however, the exact reasons

of this breakdown are not yet clear for the 9%Cr martensitic steels. Detailed analysis of crept samples by TEM and SEM techniques allows establishing the relationship between creep strength breakdown and the structural changes in the 9%Cr martensitic steels during creep.

Высокое сопротивление ползучести 9%Сг мартенситных сталей достигается за счет формирования структуры троостита отпуска со строгой иерархической структурой после термической обработки [1]. Границы исходных аустентных зерен и реек стабилизированы зернограничными частицами карбида М₂₃С₆ и фазы Лавеса, в то время как мелкие карбонитриды МХ внутри реек выступают в качестве препятствий для движения дислокаций.

В качестве материала исследования использовались стали, созданные на основе широко используемой стали P92, дополнительно легированные 3%Со и отличающиеся друг от друга содержанием вольфрама (2% и 3%W). Химический состав сталей приведен в таблице.

Manya	Элементы												
марка	С	Si	Mn	Ni	Cr	Co	W	Mo	V	Nb	В	Ν	Al
10Х9К3В2МФБР	0.1	0.00	0.2	0.2	0.4	2.0	2,0	0.5	0.2	0.05	0 005	0.05	0.01
10Х9К3В3МФБР	0,1	0,08	0,2	0,2	9,4	5,0	3,0	0,5 0,2	0,2	0,05	0,005	0,05	0,01
Р92 (10Х9В2МФБР)	0,1	0,17	0,54	0,21	8,75	-	1,6	0,51	0,23	0,07	0,003	0,04	0,013

Таблица – Химический состав исследуемых сталей и стали Р92

Образцы из экспериментальных сталей были подвергнуты термической обработке, состоящей из нормализации с T=1050°C в течение 0.5 час, охлаждение на воздухе, с последующим отпуском при T=750°C в течение 3 час, охлаждение на воздухе. Испытания на длительную прочность проводили до разрушения при T=650°C и номинальных напряжениях 80–220МПа с шагом 20 МПа. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL–2100 (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ и растровом электронном микроскопе Quanta 600 3D (РЭМ). Идентификация фазового состава различных частиц в стали проводилась с помощью локального химического анализа и метода микродифракции электронов.

Снижение сопротивления ползучести исследуемых сталей выражено в виде перелома на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения (Рис. 1). Увеличение содержания вольфрама в стали приводит к снижению величины приложенного напряжения, при котором наблюдается появление перелома на кривой длительной прочности, с 140 МПа до 120 МПа.



Рис. 1 – Зависимость напряжения от времени до разрушения для исследуемых сталей. Для сравнения приведены данные для стали Р92.

В настоящее время в литературе выделяется несколько вариантов структурных изменений, которые могли бы привести к образованию такого перелома: (а) переход от транскристаллитного разрушения к межкристаллитному [2]; (б) трансформация мелких обогащенных V карбонитридов МХ карбонитридов в крупные частицы Z-фазы [3]; (в) термический возврат [4], обеднение твердого раствора избыточным содержанием вольфрама и молибдена; (г) укрупнение зернограничных карбидов М₂₃С₆ и фазы Лавеса, трансформация структуры [4].

Анализ изломов образцов, испытанных при высоких и низких напряжениях, показал ямочный микрорельеф, свойственный транскристаллитному разрушению. Приложенное напряжение влияло только на распределение размеров ямок. Таким образом, перелом на кривой приложенного напряжения от времени до разрушения в изучаемых сталях не соотносится с изменением механизма разрушения сталей при ползучести.

Детальный анализ экспериментальных данных показал, что перелом на кривой зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения в изучаемых сталях не связан с трансформацией VX в Z-фазу, поскольку начало этой трансформации наблюдается при более высоких временах испытания, чем время, при котором возникает перелом. Несомненно, что растворение V-обогащенных частиц МХ снижают сопротивление ползучести 9%Cr сталей. Однако, в исследуемых сталях деградация длительной прочности имеет другую природу.

Снижение твердости через ~2000 ч длительного старения для обеих сталей свидетельствует о термическом возврате структуры, наблюдаемом в захватной части образцов. Термический возврат вызван снижением избыточного содержания вольфрама в твердом растворе. Снижение содержания вольфрама приводит к росту частиц вторых фаз в стали с 2%W, в то время как в стали с 3%W укрупнения частиц не происходит. Отметим, что термический возврат не приводит к образованию субзеренной структуры или уширению толщины реек. В связи с этим, перелом на кривой длительной прочности может быть связан с термическим возвратом в стали с 2%W. Однако, для стали с 3%W термический возврат не может вызывать перелом на кривой длительной прочности, поскольку термический возврат начинается задолго до его наступления. Если предполагать единую причину появления перелома на кривой, то термический возврат, вызванный обеднением твердого раствора вольфрамом и молибденом, не является фактором, приводящим к появлению перелома на кривой на рис. 1.

После испытаний на длительную прочность в рабочей части образцов было обнаружено существенное укрупнение карбидов М₂₃С₆ и частиц фазы Лавеса, а также формирование полигонизованной субзеренной структуры при тех же временах испытания (Рис. 2), что и наблюдаемые переломы на кривых длительной прочности для обеих сталей.



Рис. 2 – Микроструктура исследуемой стали с 2%W после испытаний на длительную прочность при 650°C и приложенных напряжениях (а) 180 МПа и (б) 100 МПа.

Перелом на кривой длительной прочности коррелирует с изменением типа структуры. Так, при высоких напряжениях, сохраняется структура троостита отпуска, размеры зернограничных частиц лежат в нанометровом диапазоне; при низких напряжениях имеет место трансформация реечной структуры троостита отпуска в субзеренную структуру. Отметим, что процессы укрупнения частиц и трансформации структуры являются взаимосвязанными, то есть трансформация структуры наступает при снижении величины сдерживающих миграцию границ сил от зернограничных частиц ниже 0,12 МПа [5]. Смещение перелома на кривой длительной прочности для стали с повышенным содержанием вольфрама происходит из-за стабилизации частиц вторичных фаз в течение кратковременных испытаний, что вызвано высоким содержанием вольфрама в твердом растворе. Снижение содержания вольфрама в твердом растворе вызывает дестабилизацию частиц, что приводит к образованию субзеренной структуры и существенной деградации длительной прочности.

Таким образом, перелом на кривой длительной прочности может быть обусловлен существенным укрупнением карбидов М₂₃С₆ и частиц фазы Лавеса, сопровождающимся трансформацией реечной структуры в субзеренную.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10380).

БИБИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Abe F. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides // International Journal of Pressure Vessels and Piping. 2007. № 84. pp. 3-12.
- Новиков И. И., Золоторевский В. С. Металловедение: Учебник. В 2-ух т. Т. II. М.: Издательский дом МИСиС. – 2009. – 528с.
- 3. Danielsen H., Hald J.A thermodynamic model of the Z-phase Cr(Nb,V)N // Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. 2007. № 31. pp. 505-514.
- Armaki H.Gh., Chen R.P., Maruyama K., Igarashi M., Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structures // Materials Science and Engineering A – 2010. – № 527. – pp. 6581-6588.
- 5. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel // Materials Science and Engineering A 2016 654 pp. 1-12.

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-ZN-MG-NI-FE ПОСЛЕ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ

CHARACTERIZATION OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE ALUMINUM ALLOY BASED ON AL-ZN-MG-NI-FE SYSTEM AFTER RADIAL-SHEAR ROLLING

Шуркин П.К.¹, Белов Н.А.¹, Акопян Т.К.^{1,2}, Алещенко А.С.¹

Shurkin P.K.¹, Belov N.A.¹, Akopyan T.K.^{1,2}, Алещенко А.С.¹

1 - Россия, НИТУ «МИСиС» 2 - Россия, ИМЕТ РАН pa.shurkin@yandex.ru

В работе было проведено исследование влияния радиально-сдвиговой прокатки с коэффициентом вытяжки 8.16 на формирование структуры и механические свойства высокопрочного алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe с содержанием железа более 0,5 масс.%.

This work investigates the influence of radial-shear rolling with a reduction ratio 8.16 on the formation of structure and mechanical properties of high strength aluminum alloy based on Al-Zn-Mq-Ni-Fe system with an iron content of more than 0.5 wt. %.

Сплав типа «никалин» на базе системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe относится к высокопрочным алюмоматричным материалам нового поколения [1-4], который уже проявил высокую технологичность, как при получении отливок, так и при получении деформированных полуфабрикатов, в частности, листового проката и прессованных изделий [3, 4]. Механические свойства таких сплавов находятся на уровне сплавов типа B95 (система Al-Zn-Mg-Cu). Для повышения их уровня перспективно воспользоваться методами интенсивной пластической деформации. Одним из таких методов является способ радиально-сдвиговой прокатки, с помощью которого можно получать круглый сортовой прокат, широко востребованный в настоящее время. Данный вид обработки, в отличие от традиционной винтовой прокатки, подразумевает большие углы подачи (15–18° и более), что позволяет формировать интенсивные сдвиговые деформации с глубокой проработкой структуры и получением зерен субмикронного размера [5-7].

Сплав Al-7,05Zn-2,79Mg-0,69Ni-0,55Fe-0,21Zr в виде цилиндрического слитка диаметром 40 мм подвергали гомогенизационному отжигу по двухступенчатому режиму, при 450 и 540 °C с выдержкой в течение 3 ч на каждой ступени, целесообразность которого обоснована в работе [4]. Прокатка проводилась на министане радиально-сдвиговой прокатки 14-40 при температуре 480°C в четыре прохода по схеме $\varnothing 40 \rightarrow \varnothing 31 \rightarrow \varnothing 24 \rightarrow \circlearrowright 17 \rightarrow \circlearrowright 14$ мм без промежуточных отжигов. Суммарный коэффициент вытяжки составил µ=8,16 при среднем за проход μ_{cp} =1,69.

Контроль микроструктуры проводили с помощью оптического светового микроскопа Olympus GX-41. Для выявления границ зерен полированные образцы подвергались оксидированию в растворе, содержащем 5 мл HBF₄ на 200 мл воды, при напряжении 12 В, силе тока 0,1 А и выдержке в течение 60 с. Оценку степени упрочнения проводили с помощью измерения твердости по Виккерсу в соответствии с ГОСТ 2999-75 (нагрузка 50 H, выдержка 12 с) и определения механических свойств способом испытаний на одноосное растяжение по ГОСТ 1497-84 на универсальной испытательной машине Zwick Z250.

После гомогенизационного отжига структура сплава достаточно дисперсна для дальнейшей деформации: в ней не наблюдается избыточных фаз кристаллизационного происхождения, вторичные цинки магнийсодержащие фазы не выявляются, эвтектические включения Al₉FeNi имеют благоприятную морфологию (рис. 1a). Деформированная структура проявляет волокнистость в осевом направлении. При этом эвтектические частицы расположены равномерно без образования строчечных конгломератов (рис. 1б).



Рис. 1 - Микроструктура экспериментального сплава: а - в литом состоянии, б - после радиальносдвиговой прокатки с коэффициентом вытяжки 8,16

Зеренная структура сплава в центре поперечного сечения полуфабрикатов характеризуется сильной вытянутостью в направлении прокатки, что свидетельствует о не прохождении рекристаллизации, как в процессе горячей деформации, так и в течение высокотемпературного нагрева под закалку при 450 °C (1 ч.) (рис. 2а). Средняя толщина волокон составляет порядка 70 мкм. Поверхностная зона, подвергнувшаяся интенсивной пластической деформации, имеет относительно мелкозернистую рекристаллизованную структуру, со средним размером кристаллитов порядка 10-25 мкм (рис. 26). В этой же зоне, вероятно, присутствуют зерна субмикронного размера, для выявления которых целесообразно использование метода дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). Однако, для качественной оценки специфики структуры никалинов после РСП достаточно разрешения светового микроскопа.



Рис. 2 - Зеренная структура экспериментального сплава в состоянии T1: а – в центре (в продольном сечении), б – поверхностная зона (в поперечном сечении);

Результаты испытаний на одноосное растяжение свидетельствуют о последовательном росте прочностных характеристик в процессе термодеформационной обработки. После старения по режиму T1 получены достаточно высокие показатели – более 180 HV. Результаты испытаний на одноосное растяжение показали, что исследованный сплав после РСП с коэффициентом вытяжки 8,16 в состоянии T1 имеет стабильные свойства по всей длине полученных из него длинномерных полуфабрикатов: σ_в – 605 МПа, σ_{0,2} – 551 МПа, δ – 5,5 %. Полученные значения подтверждают эффективность применения радиально-сдвиговой прокатки для получения свойств, превышающих показатели полуфабрикатов из аналогичного сплава, полученных традиционными способами прессования и продольной прокатки.

Тезисы подготовлены в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ РФ НШ-9899.2016.8

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. - М.: Издательский Дом МИСиС, 2010. - 511 с.
- Белов Н.А., Белов В.Д., Чеверикин В.В., Мишуров С.С. Экономнолегированные высокопрочные деформируемые никалины – алюминиевые сплавы нового поколения // Изв. вузов. Цв. мет., 2011, №2, С.49-58.
- Belov N. A., Belov V. D., Alabin A. N., Mishurov S. S. New generation of economically alloyed aluminum alloys // Metallurgist. 2010. Vol. 54, No. 5. P. 311–316.
- Белов Н.А., Шуркин П.К., Акопян Т.К. Структура и свойства деформированных полуфабрикатов высокопрочного алюминиевого сплава системы Al – Zn – Mq – Ni – Fe // Цветные металлы. 2016. № 11. С. 98-103.
- 5. Потапов И. Н., Полухин П. И. Технология винтовой прокатки. М.: Металлургия, 1990. 334 с.
- 6. S.P. Galkin. Radial shear rolling as an optimal technology for lean production // Steel in Translation. 2014. V. 44, Issue 1, p. 61–64.
- Богатов А. А. О интенсивной пластической деформации и процессах обработки металлов давлением / А. А. Богатов, И. В. Лещев // Инновации в материаловедении и металлургии : материалы I межд. интеракт. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 2. – С. 13-19.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПРИПОЯ AL-SI + ФЛЮС, ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ ПАЙКИ ТВЕРДЫМ ПРИПОЕМ, ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ТЕРМООБРАБОТКИ

MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF COMPOSITE AL-SI + FLUX BRAZE AFTER DIFFERENT REGIMES OF HEAT TREATMENT

Шутов И.В., Камаева Л.В., Кривилев М.Д.

Shutov I., Kamaeva L., Krivilyov M.

Россия, Ижевск, ФГБОУ ВО Удмуртский государственный университет, shutiny@gmail.com

В настоящее время в современном машиностроении широко используются различные композиционные материалы конструкционного назначения. В частности, в автомобилестроении используются материалы на основе алюминия и его сплавов. Современные композиты обладают рядом свойств и характеристик, позволяющих увеличить ресурс эксплуатации различных конструкций. В данной работе проведены исследования композиционного материала Al-Si + флюс, используемого для создания деталей сложной формы, например, тепловых автомобильных радиаторов. Изучено поведение флюса в композитном припое при различных режимах термической обработки с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведен металлографический анализ с использованием оптического металлографического микроскопа.

At present, various composite construction materials are widely used in modern engineering. In particular, automotive industry uses materials based on aluminum and its alloys. Modern composites have a number of properties and characteristics that allows increasing of lifetime of various constructions. In this work, study of the composite material Al-Si + flux, used to create complex shape parts, for example, thermal automotive radiators have been carried out. The behavior of the flux in the composite solder under different regimes of thermal treatment was studied by the differential scanning calorimetry method. Metallographic analysis was carried out using optical metallographic and scanning electron microscopy.

Огромное количество высокотехнологических процессов в машиностроении связано со сваркой и пайкой алюминия и его сплавов [1]. Основной сложностью при пайке алюминиевых сплавов является образование тонкого, но механически очень прочного, тугоплавкого поверхностного оксида, который препятствует металлургическому соединению деталей. После пайки в условиях циклических механических нагрузок происходит образование структурных дефектов (трещин, пор), что приводит к разрушению деталей. Чтобы предотвратить образование оксида и последующее окисление соединения, используют флюсы, температура плавления которых ниже температуры плавления самого припоя. Флюсы химически преобразуют оксиды в легкоплавкие комплексные соединения. Использование порошкообразных флюсов во многих случаях оправдано высокими показателями химической активности и удельной поверхности при заполнении микронеоднородностей деталей. Универсальным флюсом для сплавов алюминия с кремнием является комплексная соль тетрафторалюмината калия (KAIF4) [2]. Порошок KAIF4 либо распыляют на поверхность детали перед нанесением припоя Al-Si, либо внедряют его при прокатке, когда флюс является очень важной характеристикой, так как она влияет на полноценное удаление оксида с поверхности, предотвращение повторного окисления и прочное соединение деталей.

В данной работе проведены исследования влияния равномерного распределения флюса в композитном материале припоя на процесс пайки. Исследования проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) реализованной на установке DSC 404C Netzsch и металлографического анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Inspect S50. ДСК проводили в стационарной атмосфере аргона в корундовых тиглях в режиме нагрева со скоростью 10 °С/мин до 600 °С и последующего охлаждения с той же скоростью до комнатной температуры.

Исследуемые образцы состояли из тонкой фольги композитного припоя (30 – 50 мкм) нанесенного методом плакирования на подложку из технически чистого алюминия. Композитный припой - это сплав Al-Si эвтектической концентрации (Al₇₈Si₁₂) по объему которого равномерно распределен флюс KAlF₄ (рис. 1а).



(б)

Рис. 1. SEM изображение микрошлифа образца в исходном состоянии (а) и после термической обработки (б)

Результаты ДСК приведены на рис. 2,3. На кривой нагрева наблюдаются два эндотермических пика, небольшой эффект при 550 °C (рис.3) и явно выраженный пик имеющий сложную форму при 576 °C. Кривая охлаждения имеет один экзотермический эффект при 573 °C. Согласно диаграмме состояния системы Fe-Si температура плавления сплава Al₇₈Si₁₂ составляет 577 °C [3], что хорошо согласуется с полученными нами данными. Температура плавления флюса, согласно литературным данным, в зависимости от его точной стехиометрии может изменятся в пределах от 550 до 570 °C [2], поэтому эндотермический эффект при 550 °C может соответствовать плавлению флюса.

Для подтверждения данного предположения были проведены дополнительные эксперименты. Образцы в условиях ДСК нагревали до 560 °С, выдерживали от 1 до 5 мин., а затем медленно охлаждали. Микроструктура образца, полученная в результате такой термической обработки (TO), приведена на рис. 1а. Из рисунка видно, что в микроструктуре образца после TO не наблюдается кристаллов KALF₄, таким образом эффект при 550 °С на кривых нагрева ДСК действительно соответствует плавлению флюса. Анализ микроструктур исходного образца и образца после TO показывает, что образовавшийся при плавлении расплав флюса заполняет большинство пор в тонком слое припоя и на поверхности подложки и способствует усилению диффузионных процессов между припоем и подложкой. После плавления флюса уже не наблюдается резкой границы между припоем и подложкой, а образуется некоторая переходная область.



Рис. 2. Зависимость ДСК сигнала от температуры для образца Al-Si + флюс. На термограмме наблюдаются два пика при 550.1 °C и 572.8 °C. Первый пик при 550 °C вызван эндотермическим эффектом в сложном процессе плавления образца, второй пик 572 °C соответствует плавлению припоя



Рис. 3. Наблюдаемый эндотермический эффект при 550 °С.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что присутствие флюса во всем объеме припоя способствует не только удалению оксидов в процессе пайки, но и влияет на дефектность слоя припоя, а также активирует взаимодействие между припоем и подложкой еще до плавления припоя, что должно способствовать качеству паянных соединений. Однако увеличить качество паянных соединений и их эксплуатационный ресурс можно лишь полностью изучив сложный процесс ступенчатого плавления и тепловые свойства композитного припоя AL-Si + флюс.

Авторы выражают благодарность профессору Д. Секуличу за полезное обсуждение результатов, а также доценту, к.ф.-м.н. А.С. Алалыкину за помощь в структурном анализе образцов на электронном микроскопе.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ:

1 Sekulic D.P., Galenko P.K., Krivilyov M.D. et al. Dendritic growth in Al-Si alloys during brazing. Part 1: Experimental evidence and kinetics // International journal of heat and mass transfer. - 2005. - N.12. - C. 2372-2384.

2 Swidersky H.W., Lauzon Daniel C. Aluminium Brazing with Non-corrosive Fluxes State of the Art and Trends in NOCOLOK Flux Technology // Solvay Fluor und Derivate GmbH. - 2001. 3 Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем // Машиностроение, 1996-2000 г.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА Γ -LIV₂O₅ CONDUCTIVITY OF THE NANOSTRUCTURED CATHODIC MATERIAL Γ -LIV₂O₅

Щелканова М.С., Шехтман Г.Ш., Плаксин С.В. Shchelkanova M.S., Shekhtman G.Sh., Plaksin S.V. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: shchelkanova.mariya@mail.ru

Методами синтеза мягкой химии, а также по керамической технологии получена литий-ванадиевая бронза ү-LiV₂O₅ и исследована ее морфология. Уточнены области существования фазы ү-LiV₂O₅, полученной разными методами синтеза. Исследовано влияние метода синтеза литий-ванадиевой бронзы на её электропроводность. Определено соотношение электронной и ионной составляющих проводимости для Li_xV₂O₅.

Lithium-vanadium bronze γ -LiV₂O₅ was synthesized by soft chemistry and using ceramic technology. Its morphology and conductivity were investigated. The field of γ -phase of LiV₂O₅ when using above mentioned methods was determined. The relation between electronic and ionic component of conductivity for γ -LiV₂O₅ was defined.

Литий-ванадиевые бронзы обладают смешанным ионно-электронным типом проводимости, а также, благодаря особенностям кристаллической структуры, могут принимать и отдавать ионы лития без необратимых изменений кристаллической структуры. Это делает их перспективными электродными материалами для литиевых ХИТ [1]. Наибольший интерес из соединений данного класса представляет ү-LiV₂O₅.

В работе была исследована взаимосвязь между методом синтеза, морфологией и электрическими свойствами литий-ванадиевой бронзы γ-LiV₂O₅.

Литий-ванадиевая бронза ү-LiV₂O₅ была получена двумя методами: твердофазным методом и растворным.

Твердофазный синтез бронзы γ-LiV₂O₅ осуществляли из NH₄VO₃ и Li₂CO₃ при 540°C в атмосфере гелия в течение 12 часов. Для получения однородного продукта в результате твердофазного взаимодействия реакционные смеси через каждые ~ 4 часа охлаждали и производили промежуточное перетирание. Недостатком данного способа является его длительность и трудоемкость, а также невысокая удельная поверхность полученного материала.

Для синтеза растворным методом Li₂CO₃ и NH₄VO₃ в стехиометрическом соотношении растворяли в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании. Полученный раствор выпаривали досуха. Затем осадок подвергали механоактивации и сушили при температуре 495°C в атмосфере гелия в течение 4 ч.

Полноту прохождения синтеза контролировали методом рентгенофазового (**РФА**) и элементного анализа полученных соединений. Согласно РФА, дифрактограмма соединения γ-LiV₂O₅ соответствовала штрих-дифрактограмме для стандарта γ-LiV₂O₅ картотеки PDF 2 № 74-0055. Бронза γ-LiV₂O₅ имеет орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки а = 9.702 Å, b = 3.607 Å, c = 10.664 Å, Z=4 и пространственной группой Pnma (D¹⁶_{2h}).

Установлено, что для бронзы γ -LiV₂O₅, полученной твердофазным синтезом, область существования составила 0.9 $\leq x \leq 1$. Тогда как для γ -LiV₂O₅, полученной растворным методом, область существования составила 0.8 $\leq x \leq 1.1$.

Для бронзы γ-LiV₂O₅, полученной разными методами синтеза были записаны КР спектры. В КР спектрах полученных образцов наблюдаются колебания связей V-O с частотами, соответствующими литературным данным [2].



Рис.1 Микрофотографии РЭМ образцов γ -LiV₂O₅ 1.1 – твердофазный синтез и 1.2 растворный метод.

Зависимость морфологии кристаллических порошков литий-ванадиевой бронзы от метода синтеза представлена на микрофотографиях РЭМ (рис. 1.1-твердофазный, рис.1.2-растворный). На изображении РЭМ рис.1.1 видно, что материал, полученный твердофазным методом, представляет собой неоднородный порошок со средним размером частиц от 1 до 15 мкм. На рис. 1.2 представлены изображения для материала, полученного растворным методом. Как видно, получен однородный тонкодисперсный порошок со средним размером частиц около 100 нм.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости удельной электропроводности образцов бронзы γ-LiV₂O₅, полученной твердофазным (1) и растворным (2) способом.



Рис.2. Зависимости электропроводности от обратной температуры для ү -LiV₂O₅, полученного 1 – твердофазным и 2 - растворным методом

В обоих случаях эти зависимости имеют характер, близкий к Аррениусовскому. При температурах выше ~ 75°С зависимости lnσT – 1/T линейны (рис. 2). Энергия активации проводимости составляет 24 кДж/моль для образца, полученного растворным методом и 39 кДж/моль для образца, полученного твердофазным способом. Доля электронной составляющей проводимости для γ-LiV₂O₅ в обоих случаях составила около 50% от общей электропроводности для всего исследуемого температурного интервала 30 – 200 °C.

Лучшие электрические характеристики бронзы γ-LiV₂O₅, полученной растворным методом, могут быть объяснены значительным уменьшением частиц продукта и увеличением межслоевого расстояния в структуре.

Таким образом, разработан новый, относительно простой, метод получения высокодисперсной и однородной литий-ванадиевой бронзы состава ү-LiV₂O₅. Показано влияние метода синтеза на микроструктуру и электрофизические свойства литий-ванадиевой бронзы ү-LiV₂O₅. Полученные данные дают основание полагать, что бронза ү-LiV₂O₅, полученная растворным методом, по электрофизическим свойствам не уступает аналогичным материалам с наноструктурой (электропроводность нанонитей γ-LiV₂O₅ равняется 2 ·10⁻⁴ См/см при 25 °C [3]).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Hua-xu Gong; Yi-tai Qian. Orthorhombic γ-LiV2O5 as Cathode Materials in Lithium Ion Batteries: Synthesis and Property. Chin. J. Chem. Phys., 2013.Vol. 26, No. 5
- M. B. Smirnov, E. M. Roginskii, V. Yu. Kazimirov, K. S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos. Spectroscopic and Computational Study of Structural Changes in γ-LiV2O5 Cathodic Material Induced by Lithium Intercalation. J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (36), pp 20801–2080
- Hua-xu Gong; Yi-tai Qian. Orthorhombic γ-LiV2O5 as Cathode Materials in Lithium Ion Batteries: Synthesis and Property. Chin. J. Chem. Phys., 2013.Vol. 26, No. 5

Секция 7

Биосовместимые материалы

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ТИТАН-ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ PHASE FORMATION AND PROPERTIES OF TITANIUM-SUBSTITUTED CALCIUM PHOSPHATE POWDER MATERIALS

Антонова О.С., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Коновалов А.А., Баринов С.М. Antonova O.S., Smirnov V.V., Smirnov S.V., Goldberg M.A., Konovalov A.A., Barinov S.M.

Россия, ФГБУН Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Ленинский пр., 49, e-mail: osantonova@yandex.ru

Методом химического осаждения получены титан-замещенные порошки фосфатов кальция (трикальцийфосфат и гидроксиапатит) с концентраций катиона Ti 0-20 мол. %. При ведении Ti в трикальцийфосфат основной образующейся фазой является β-трикальцийфосфат. При небольших количествах вводимого катиона в гидроксиапатит формируется однофазный материал со структурой апатита, при достижении 10-20 мол. % образуется β-трикальцийфосфат. Выявлено уменьшение объема элементарной ячейки для катион-замещенных трикальцийфосфатов с увеличением степени замещения. В Ti-замещенных гидроксиапатитах происходит увеличение объема элементарной ячейки с увеличением степени замещения.

Titanium-substituted powders of calcium phosphates (tricalcium phosphate and hydroxyapatite) with concentrations of Ti 0-20 mol. % were obtained by chemical precipitation method. The Ti-substituted tricalcium phosphate main phase formed is β -tricalcium phosphate. At small amounts of the cation introduced into hydroxyapatite, a single-phase material with apatite structure is formed, reaching 10-20 mol. % β -tricalcium phosphate is formed. A decrease in the volume of the unit cell for cation-substituted tricalcium phosphates with an increase in the degree of substitution is revealed. In Ti-substituted hydroxyapatites, the volume of the unit cell increases with increasing degree of substitution.

Биологические материалы на основе фосфатов кальция получили широкое распространение для лечения костных заболеваний и повреждений в результате травм. Это связано с близостью состава химического состава и структуры таких синтетических материалов к естественной костной ткани. Однако разработанные материалы не удовлетворяют по многим характеристикам, которыми должен обладать материал для костной пластики в качестве прочного несущего имплантата или резорбируемой матрицы для восстановления костной ткани. Поэтому в настоящее время продолжаются многочисленные научные исследования, направленные на разработку новых материалов, обладающих необходимыми свойствами – биологическими, механическими и физико-химическими. Современное состояние исследований и разработок в области материалов на основе фосфатов кальция обобщено в недавних обзорах [1-4]. Основные применяемые материалы фосфаты кальция – это гидроксиапатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ), обладающие близким химическим составом с соотношением Са/Р около 1,5-1,67, но имеющие различную кристаллическую структуру, что определяет их различное применение: ГА – не резорбируемое соединение для получения прочных имплантатов. ТКФ – резорбируемое соединение, используемое для синтеза матриксов для регенерации костной ткани. Большое количество исследований, направленных на создание новых материалов, связано с синтезом замещенных форм ГА и ТКФ. Это объясняется возможностью достижения требуемых характеристик, например, получение необходимой прочности имплантата или высокой биорезорбции матрикса, или антимикробных свойств. Известны многочисленные данные по синтезу катион и анион замещенных форм ФК и технологии биосовместимых материалов на их основе. Однако подробный современный анализ показывает отсутствие систематических данных по влиянию природы ионных замещений и концентрационных соотношений на характеристики продуктов синтеза и особенности технологии материалов из них.

Синтез ГА и ТКФ осуществляли осаждением из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония с использованием аммиака в качестве осадителя при значении рН 9,3-9,7 для ГА и 6,8-7,2 для ТКФ.

Титан вводили с использованием водных растворов триэтиламинтитаната (ТЭАТ-1) согласно реакциям:

TK Φ : (3-x)Ca(NO₃)₂+4(NH₄)₂HPO₄+ xTi²⁺ \rightarrow Ca_{3-x}Ti_x(PO₄)₂ FA: (10-x)Ca(NO₃)₂+6(NH₄)₂HPO₄+xTi²⁺+2NH₄OH \rightarrow Ca_{10-x}Me_x(PO₄)₆(OH)₂

Расчетная степень замещения Са на Ti составляла 0,1; 0,5; 1; 5; 10 и 20 мол.% (составы 2 – 7) (табл.). После проведения синтеза TKΦ осадок фильтровали сразу после синтеза, а для ГA осадок подвергали операции старения в течение 21 суток для увеличения степени закристаллизованности апатитовой фазы и фильтровали [5]. Затем порошки сушили при 60 °C и прокаливали при 900 °C в течение 3 часов. Подъем температуры осуществляли за 4 часа со скоростью 220 °C/час. Полученные материалы исследовали методами: рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu 6000, излучение Cu Kα) с использованием базы данных JCPDS PCPDFWIN. Для расчета параметров элементарной кристаллической ячейки использовался метод Ритвельда с привлечением программы FullProf Suite с применением приложений WinPlotr, WinPlotr-2006, DicVol06. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали по методу Шеррера (по ширине на полувысоте дифракционного максимума) для плоскостей отражения (0 2 10) - для TKФ и (2 1 1) - для ГА. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали для исследования морфологии и размера частиц (микроскоп Tescan Vega II).

В качестве контрольных образцов были получены по приведенным методикам β-ТКФ и ГА (составы 1 для каждой серии образцов). ТКФ формируется в структуре витлокита (тригональная сингония), ГА – со структурой апатита (гексагональная сингония). Расчетные по данным РФА значения параметров кристаллической решетки были близки к справочным данным (базы данных JCPDS PCPDFWIN, карта №70-2065 для β-ТКФ и № 09-0432 для ГА).

При ведении катионов Ті в ТКФ основной образующейся фазой является β-ТКФ. При 10-20 мол. % замещении в ГА происходит деструкция апатитовой фазы с образованием β-ТКФ. Выявлено уменьшение объема элементарной ячейки для катион-замещенных ТКФ с увеличением степени замещения. В замещенных ГА происходит увеличение объема элементарной ячейки с увеличением концентрации циркония.

Таблица.

Состав	Замещение, мол.%	Формула соединения ТКФ	Формула соединения ГА
1	0	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca10(PO4)6(OH)2
2	0,1	Ca _{2,997} Ti _{0,0015} (PO ₄) ₂	Ca _{9,99} Ti _{0,005} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
3	0,5	Ca _{2.985} Ti _{0.0075} (PO ₄) ₂	Ca _{9,95} Ti _{0,025} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
4	1	Ca _{2.97} Ti _{0.015} (PO ₄) ₂	Ca _{9,9} Ti _{0,05} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
5	5	Ca _{2.85} Ti _{0.075} (PO ₄) ₂	Ca _{9,5} Ti _{0,25} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
6	10	Ca _{2.7} Ti _{0.15} (PO ₄) ₂	Ca ₉ Ti _{0,5} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
7	20	Ca _{2.4} Ti _{0.3} (PO ₄) ₂	$Ca_8Ti(PO_4)_6(OH)_2$

Расчетные составы синтезируемых материалов ТКФ и ГА

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 16-13-00123.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Баринов С.М. Успехи химии, 2010, т.79, №1.
- Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Второе издание (стереотипное). // Наука, 2014, 255 с.
- Dorozhkin S.V. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates. // Acta BioTiater. 2012. V.8. N.3. P.963-977.

- 4. LeGeros R.S. Calcium-phosphate based osteoinductive materials // CheTi. Rev. 2008. V.108. N.11. P.4742.
- Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Антонова О.С., Шворнева Л.И., Коновалов А.А., Кудрявцев Е.А., Смирнов С.В., Баринов С.М. Влияние старения в маточном растворе на характеристики порошков магнийзамещенных фосфатов кальция // Материаловедение. 2016. №8. С. 32-36.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОКИ ИЗ NITI С БИОДЕГРАДИРУЕМЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ МЕДИЦИНСКОГО ЗНАЧЕНИЯ

R MECHANICAL PROPERTIES OF WIRE FROM NITI WITH BIODEGRADATED POLYMERIC COATING OF MEDICAL VALUE

Баикин А.С., Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Baikin A.S., Sevostyanov M. A., Nasakina E.O., Sergienko K.V., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Kolmakov A.G. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: baikinas@mail.ru*

The influence of polymer biodegradable polylactide coating on the mechanical properties of NiTi wire. The use of a polylactide coating obtained by the method of the invention makes it possible to further improve the quality of medical products from titanium nickelide without losing the advantage of its unique properties.

Никелид титана - сплав с эффектом памяти формы - давно нашел широкое применение в медицине в качестве материала для изготовления имплантатов. Новым перспективным этапом развития этих медицинских изделий является создание композиционных материалов на основе NiTi с поверхностным биодеградируемым полимерным покрытием [1-5], способным к локальной доставке лекарственного средства. Данный полимерный слой является биосовместимым барьером между никелидом титана и окружающей средой, уменьшая их взаимодействие и, как следствие, коррозию материала и выход ионов никеля токсичных для организма (вызывают аллергические реакции, оказывают концерогенное и мутагенное воздействие, повреждение ДНК, РНК). Однако полимерный слой не должен изменять механические свойства основы и, соответственно, медицинского изделия в целом.

В ходе исследования изучалось влияние полимерного биодеградируемого покрытия из полилактида на механические свойства проволоки из никелида титана.

На проволоку из никелида титана (50,9% Ni) диаметром 280 мкм наносился полилактид(молекулярная масса 45 кДа). Проволока предварительно подвергалась механической полировке для удаления дефектов после волочения и термической обработке (450° C, 15 мин.) [6,7] в муфельной печи серии LOIP LF, модель 7/13-G2. Покрытия из полилактида получали методом литья раствора полимера с последующим испарением растворителя. Приготовление 5%-ных растворов полилактида (ООО «МЕДИН-Н»,Россия) в 100% хлороформе (Иреа 2000, Россия) проводили перемешиванием до гомогенного состояния в течение 30 мин при температуре раствора 80°С.

Исследование механических свойств материалов проводили на испытательной машине Instron 3382 фирмы Instron. Обработку полученных данных проводили с помощью специальной программы BLUEHIL.

Средний предел прочности полимерного покрытия составил 0,322 МПа. Среднее относительное удлинение – 90,76 %.

Механические свойства материала NiTi-полилактид определялись на образцах с длиной рабочей части 45 мм в условиях статического растяжения со скоростью нагружения 2 мм/мин. Для определения прочностных характеристик брали диаметр основы. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Исследование показало, что нанесение биодеградируемого поверхностного слоя не изменяет свойства материала основы. Предел прочности составил в среднем 1800 МПа, предел текучести – 800 МПа. При этом отмечено, что во время испытания не происходило отслоение полимерного покрытия от материала основы.

Таким образом применение полилактидного покрытия, полученного предлагаемым способом, дает возможность дальнейшего улучшения качества медицинских изделий из никелида титана без потери преимущества его уникальных свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «16-08-01132 а».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Supper S., Anton N., Seidel N. et al. // Expert. Opin. Drug Deliv. 2014. V.11. P.249-267.
- 2. Croisier F., Jerome C. // Eur. Polym. J. 2013. V.49. P.780-792
- М.А. Севостьянов, А.Ю. Федотов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, С.М. Баринов, Б.А. Гончаренко, В.С. Комлев, А.С. Баикин, К.В. Сергиенко, А.Ю. Тетерина, Е.О. Насакина, Ю.О. Леонова, А.В. Леонов. Механические свойства композиционного материала «наноструктурныйнитинол – хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
- А.Ю. Федотов, М.А. Севостьянов, К.В. Сергиенко, А.Ю. Тетерина, Ф.М. Цванг, А.А. Егоров, В.С. Комлев, А.Г. Колмаков, С.М. Баринов. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение, 2014. - №2. - С. 15-18.
- 5. Е. О. Насакина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, М. А. Севостьянов, А. Г. Колмаков, Б. А. Гончаренко, В. Т. Фадеев, И. C. Фадеева, C. B. Заболотный, Ρ. C. Гудков, К. A. Солнцев. Биосовместимостьнаноструктурногонитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады академии наук, 2015, том 461, No 1, c. 1-4.
- 6. Е.О. Насакина, А.С. Баикин, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, К.А. Солнцев. Свойства наноструктурногоникелида титана и композита на его основе. // Химическая технология. 2013. № 1. С. 14-23.
- 7. В.Т. Заболотный, А.Г. Колмаков, М.А. Севостьянов, Е.О. Насакина. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. № 4 (72). С. 42-45.

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ФАЗ INFLUENCE OF CATIONIC SUBSTITUTIONS ON FORMATION OF CALCIUM PHOSPHATE PHASES

Баранов О.В., Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Зобков Ю.В., Егоров А.А., Тетерина А.Ю., Баринов С.М., Комлев В.С.,

Фомина А.А.

O.V. Baranov, A.Yu. Fedotov, I.V. Smirnov, Yu.V. Zobkov, AA. Egorov, A.Yu. Teterina, S.M. Barinov, V.S. Komlev, AA. Fomina Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: einlied.1@gmail.com

АНОТАЦИЯ

В ходе работы исследован фазовый состав и микроструктура керамики на основе фосфатов кальция при введении бивалентных ионов на стадии получения пористой керамики методом реплик. Состав полученных образцов был исследован методами рентгенофазового анализа и атомно – эмиссионной спектрометрии с индуктивно – связанной плазмой. Микроструктура изучалась при помощь сканирующей электронной микроскопии.

The phase composition and microstructure of ceramics based on calcium phosphates with the introduction of bivalent ions at the stage of porous ceramic production by the replica method was studied. The composition of

the obtained samples was tested by X - ray phase analysis and atomic - emission spectrometry with inductively coupled plasma. The microstructure was studied by scanning electron microscopy.

Среди фосфатов кальция (ФК) можно выделить фосфаты кальция с соотношением Са/Р 1,5-1,67 как наиболее близкие по составу к минеральному компоненту костной ткани и нашедшие широкое применение в хирургии и стоматологии. Однако данные материалы до сих пор не смогли полностью заменить аутотрансплантаты, являющиеся золотым стандартом при имплантации. Это связано с тем, что костная ткань человека представляет собой сложный композиционный материал с организованной на нескольких уровнях структурой, обладающий уникальным комплексом физико-химических свойств [1]. Основными составляющими костной ткани являются коллаген (примерно 20%), минеральная фаза (около 60 %), вода (около 9 %), неколлагеновые белки (3 %), остаток – полисахариды, липиды, клетки. Минеральный компонент, так называемый биологический апатит (Ca.Na.Mo)10(PO4.HPO4.CO3)6(OH.F.Cl)2. представляет собой кальцийдефицитный гидроксиапатит с катионными (магний, натрий) и анионными (карбонат-группы, ионы хлора и фтора) замещениями. Состав костной ткани зависит от многих факторов, в том числе от возраста индивидуума. Биологические (остеокондуктивность и остеоиндуктивность), химические (скорость биорезорбции, реакционная способность) и механические свойства (прочность и трещиностойкость) ФК материалов – керамики и цементов - можно усовершенствовать и приблизить к свойствам естественной костной ткани за счет структурных замещений различными анионами и катионами [2]. При этом в зависимости от природы и концентрации вводимого иона возможно как увеличение, так и снижение показателей функциональных свойств. Таким образом, изменяя заместители в структуре гидроксиапатита, возможно получать материалы с высокой биоактивностью и биосовместимостью, материалы с антибактериальными свойствами, материалы, обладающие высокой биорезорбцией для быстрой регенерации костной ткани и т.д [3].

В настоящей работе проводились исследования влияния различных катионов на свойства ФК материалов с соотношением Ca/P от 1,5 до 1,67. Проведены исследования влияния различных ионов биосовместимых металлов на процессы замещения в ФК (с соотношение Ca/P от 1,5 до 1,67- основные соединения трикальцийфосфат и гидроксиапатит), а именно ионов двухвалентных s-элементов: Mg, Sr, Ba и d-элементов Zn, Cu (двухвалентная). Концентрация замещающих ионов варьировалась в пределах 1-10 ат. % по кальцию.

Была разработана технология получения пористой керамики на основе замещенных форм ФК (трикальцийфосфате (ТКФ) и гидроксиапатите (ГА)). За основу был взят метод реплик, а замещающие катионы вводились на стадии приготовления шликера. Данный подход позволяет обеспечить равномерное распределение катионов в объеме образца. Исходные порошки были получены методом осаждения из раствора. Для обеспечения равномерного распределения вводимых катионов был приготовлен раствор полимера, содержащий необходимый ион. В полученный раствор добавлялся измельченный порошок ФК и данная суспензия тщательно перемешивалась и высушивалась. Высушенная заготовка подвергалась термической обработке в печи при температуре 1250°С. В работе было изучено влияние катионных замещений в ФК на фазовый состав и микроструктуру ФК керамики. Исследована зависимость изменения морфологии спеченного материала в зависимости от природы замещающего катиона и его концентрации. Состав полученных образцов был исследован методами рентгенофазового анализа и атомно – эмиссионной спектроскопией с индуктивно – связанной плазмой. Микроструктура изучалась при помощь сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00123).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Walczyk D., Malina D., Krol M., Pluta K., Sobczak-Kupiec A. Physicochemical characterization of zinc-substituted calcium phosphates // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. №. 2. P. 525–535.
- 2. Bandyopadhyay A., Bernard Sh., Xue W., Bose S. Calcium Phosphate-Based Resorbable Ceramics: Influence of

MgO, ZnO, and SiO2 Dopants // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89 №. 9. P. 2675–2688.

 Tamma T., Peld M. Computational study of cation substitutions in apatites // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179 P. 1581–1587.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТРИКСЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЯМИ ЛАЗЕРНОЙ 3D-ПЕЧАТИ BIODEGRADABLE SCAFFOLDS FORMED BY LASER 3D-PRINTING TECHNOLOGIES

Бардакова К.Н.^{1,2}, Демина Т.С.³, Акопова Т.А.³, Баграташвили В.Н.¹, Тимашев П.С.^{1,2} Bardakova K.N.¹², Demina T.S.³, Akopova T.A.³, Bagratashvili V.N.¹, Timashev P.S.¹²

1 - Российская Федерация, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН E-mail: arie5@yandex.ru

2 - Российская Федерация, Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова 3 - Российская Федерация, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

На основе фоточувствительных композиций с помощью методов лазерных аддитивных технологий были сформированы трехмерные матриксы различного пространственного разрешения. Для матриксов, структурированных методом лазерной стереолитографии, был подобран режим обработки в сверхкритическом диоксиде углерода, который позволил варьировать механические, энергетические свойства поверхности, менять ее топографию и повысить биосовместимость матриксов. Сформированные методом двухфотонной полимеризации матриксы были использованы при проведении реконструктивной операции открытой черепно-мозговой травмы на мышах.

The three-dimensional scaffolds on the basis of photosensitive compositions with a different spatial resolution were formed using the laser additive manufacturing. The parameters of supercritical carbon dioxide treatment were chosen for scaffolds, formed by laser stereolithography. It allowed to change the mechanical, energy properties of the surface, improve the biocompatibility of scaffolds. The scaffolds, formed by two-photon polymerization, were used in the reconstructive surgery of open traumatic brain injury.

Последние десятилетия для задач регенеративной медицины все более актуальным является разработка биологически совместимых и биодеградируемых матриксов. Среди других важных характеристик «идеального» матрикса выделяют также механические и поверхностные свойства, пористость и подходящую конструкцию. Последнее свойство в основном определяется методом, который используют для формирования матрикса. Технологии лазерной 3D-печати позволяют получать структуры различного пространственного разрешения и точно воссоздавать имеющийся в органе или ткани дефект.

Для формирования трехмерных матриксов методом лазерной стереолитографии использовали фоточувствительную композицию на основе аллилзамещенного хитозана (степень замещения составила 0.1 [1]), и диакрилата полиэтиленгликоля (700 Да), взятых в соотношении 1 к 2 по массе. Трехмерные матриксы формировали на установке лазерного стереолитографа (325 нм, 15 мВт), обработку матриксов в среде сверхкритического диоксида углерода (скСО₂) проводили в соответствии с методикой представленной в работе [2].

Шероховатость поверхности исходных матриксов и матриксов после обработки в среде скСО₂ была исследована на атомно-силовом микроскопе Bruker MultiMode 8 (кантилевер с коэффициентом жесткости 6 Н/м и радиусом закругления иглы 8 нм). Было показано, что исходный матрикс имеет однородную сглаженную поверхность без видимой структуры. Средняя шероховатость для поверхности такого матрикса составляла порядка 70 нм. После модификации полученных структур в среде скСО₂ происходит изменение микрорельефа поверхности – среднее значение шероховатости увеличивается и составляет 100 нм. Свободная энергия поверхности (СЭП) была рассчитана с использованием метода Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК) при измерении углов смачивания методом лежащей капли. Было показано, что обработка в среде скСО₂ не только снижает значения поверхностной энергии, но также приводит к изменению доминирующей составляющей: в обработанных пленках преобладает дисперсионная компонента, полярность же пленки уменьшается примерно в 2,3 раза.

С помощью нанотвердомера Nano Indenter Piuma [3] рассчитывали значения модуля Юнга структурированных матриксов. В соответствии с разработанной методикой увеличение модуля упругости происходит с 10 Па для исходного матрикса до 8500 кПа для высушенного матрикса. Обработка матриксов в среде скСО₂ также приводит к снижению их цитотоксичности со 2 степени реакции (исходные образцы) до 1 степени реакции (использовали метод прямого контакта образцов с культурой фибробластов мыши клеточной линии NIN 3T3 [2]).

Формирование трехмерных микроструктур производили методом двухфотонной полимеризации с использованием фоточувствительной композиции из хитозана [4] и метакрилированной гиалуроновой кислоты (степень замещения 0.6) в соотношении 3 к 1 по массе.

Сформированные матриксы были трансплантированы мышам в открытую черепно-мозговую травму в работе [5]. Согласно данным МРТ, трансплантация матрикса не только предотвращает нарушение нейронных сетей мозга, но и уменьшает объем очага повреждения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. 1. Akopova T. A. et al. Solid-state synthesis of unsaturated chitosan derivatives to design 3D structures through two-photon-induced polymerization//Mendeleev Communications. 2015. T. 25. №. 4. C. 280-282.
- Z. Timashev P.S., Bardakova K.N., Churbanov S.N., Krotova L.I., Grigoriev A.M., Novikov M.M., Lakeev S.G., Sevastianov V.I., Bagratashvili V.N. Russian Journal of Transplantology and Artificial Organs. 2016;18(3):85-93. (In Russ.) DOI:10.15825/1995-1191-2016-3-85-93.
- 3. 3. Ernst Breel. Characterizing the micro-mechanical properties of immersed hydrogels by nanoindentation. Technical Report. January 2015. DOI: 10.13140/2.1.3580.9606.
- 4. 4. Timashev P.S., Demina T.S., Minaev N.V., Bardakova K.N., Koroleva A.V., Kufelt O.A., Chickov B.N., Panchenko V.Ya., Akopova T.A., Bagratashvili V.N. High Energy Chemistry 07/2015; 49(4):337-340.
- 5. 5. Balyabin A. V. et al. Medical Technologies in Medicine/Sovremennye Tehnologii v Medicine. 2016. T. 8. №. 4. DOI: 10.17691/stm2016.8.4.25.

АЛЮМИНИЙ И ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЙ В-ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫЙ ФОСФАТ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ НАНОПОРОШКОВ

ALUMINUM AND IRON - SUBSTITUTED B-TRICALCIUM PHOSPHATE: PHASE FORMATION AND MORPHOLOGY OF NANOPOWDERS.

Гольдберг М.А, Смирнов В.В., Антонова О.С., Крылов А.А., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Баринов С.М. Goldberg M.A., Smirnov V.V., Antonova O.S., Krilov A.A., Konovalov A.A., Ashmarin A.A., Barinov S.M. *Россия, ФГБУН Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 49 *e-mail: naiv.syper@gmail.com*

Методом осаждения были получены нанопорошки β-трикальций-фосфата с замещением 0-20 мол.% Al и Fe (III). Установлено влияние содержания Al и Fe (III) на фазовый состав, параметры решетки, размер кристаллитов и морфологию порошков. В интервале замещения 0 - 1 мол.% для обоих ионов продукты синтеза состоят из одной витлокитовой фазы. Для 5-20 мол.% наблюдается формирование отдельных витлокитовых фаз: для Al - Ca9Al(PO4)7 и твердый раствор β -TCP, для Fe (III) - Ca9Fe(PO4)7 и твердый раствор β -TCP. Для обоих ионов общий тренд - это уменьшение параметров ячейки, а также уменьшение степени закристаллизованности и размера частиц с увеличением содержания Al и Fe (III).

Al- and Fe(III) substituted beta-tricalcium phosphate (β -TCP) nanopowders containing 0-20 mol.% Al and Fe(III) were obtained via precipitation method. The effect of Al and Fe(III) content on the phase composition, lattice parameters, crystallite size and morphology of powders was established. Over the substitution range 0 – 1 mol.% of both ions the synthesis products consist of single whitlokite-like phase. For 5 – 20 mol.% two separate whitlokite-like phases were indentified: for Al - Ca₉Al(PO₄)₇ and β -TCP solid solution, for Fe(III) - Ca₉Fe(PO₄)₇ and β -TCP solid solution. For both ions, the general trend is a reduction of cell parameters, as well as decrease of crystalline and particle size with an increase of Al and Fe(III) content.

β-трехкальциевый фосфат (β-ТКФ) является одним из наиболее привлекательных биоматериалов для восстановления костной ткани благодаря превосходной биологической совместимости и остеоиндуктивности. Вместе с гидрокисапатитом (ГА), они являются наиболее широко применяемыми синтетическими материалами для восстановления костной ткани [1]. В литературе широко освещено влияние 1 и 2-х валентных катионов на свойства ГА и β-ТКФ -керамики [2-3]. В то же время, влияние 3-х валентных катионов, в том числе алюминия и железа, освещено недостаточно [4,5].

Синтез порошков проводили по реакции 1 для AL и реакции 2 для Fe(III) методом осаждения из водных растворов при взаимодействии растворов солей нитрата кальция (ЧДА) и нитрата алюминия (ЧДА) с раствором гидрофосфата аммония (ЧДА).

 $(3-x)Ca(NO_3)_2*4H_2O+4(NH_4)_2HPO_4+(2x/3)Al(NO_3)_3 -> Ca_{(3-x)}Al_{2x/3}(PO_4)_4$ (реакция 1), $(3-x)Ca(NO_3)_2*4H_2O+4(NH_4)_2HPO_4+(2x/3)Fe(NO_3)_3 -> Ca_{(3-x)}Fe_{2x/3}(PO_4)_4$ (реакция 2)

где x=0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2

Были получены материалы с соотношением (Ca+Me)/P=1,5 и степенью замещения алюминия и железа 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 моль.% по отношению к замещаемому иону кальция. Термообработку порошков проводили в муфельной печи при T=900 °C на воздухе. Скорость нагрева составляла 220 °C/час. Соответствие химического состава было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Исследования рентгенофазовым анализом (РФА) показали, что все порошки состоят из витлокитовых фаз. В материалах, содержащих менее 1 мол. % алюминия единственная фаза, полученная после термообработки при 900 °C, - это β-ТКФ (витлокит) (JCPDS No: 09–0169) с высокой степенью закристаллизованности, которая незначительно возрастает по мере введения алюминия. Введение 5 мол. % Al приводит к формированию изотипичной витлокитовой алюминий-замещенной фазы – Ca₉Al(PO₄)₇ (JCPDS No: 48-1192) при существенном снижении степени закристаллизованности материалов, которая впоследствии снижается по мере роста концентрации замещающего катиона. Введение алюминия в решетку β-ТКФ приводит к снижению параметров а и с для обеих витлокитовых фаз по мере роста содержания Al, что связано с введением в решетку иона с меньшим радиусом- 0,054 нм для Al и 0,104 нм для Ca.

При введении Fe(III) происходит аналогичная тенденция к формированию однофазного материала – сначала β-ТКФ, а затем дополнительно- железо-замещенного витлокита Ca₉Fe(PO₄)₇. Так, смещение в сторону больших углов дифракции происходит уже при введении 0,5 мол. % Fe (III), 100% пик смещается от 31,03 до 31,28 град для 20 мол. % замещения). Соответственно наблюдается аналогичная тенденция в поведении параметров элементарной ячейки – параметры основной фазы β-ТКФ демонстрируют снижение величин – для параметра а от 10,4388 до 10,3312 Å, для параметра с – от 37,3944 до 37,1092 Å. Более существенное, по

сравнению с алюминием, влияние на параметры кристалла можно объяснить изменением электронной структуры вводимого катиона – переход от р-элемента (алюминий) к d-элементу (железо).

Величину областей когерентного рассеивания (ОКР) определяли по формуле Шеррера. Введение алюминия в β-ТКФ приводит к немонотонному снижению величины ОКР в направлениях (1 0 10) и (0 2 10) по мере роста содержания замещающего катиона. Введение железа (III) не приводит к значительному изменению ОКР. Согласно данным РЭМ, AL, Fe (III),- замещенные материалы после синтеза состояли из агрегатов размером 500-1000 нм, сформированных чешуйчатыми частицами, размер которых находился в диапазоне от 100-200 нм для состава 2, который снижался по мере роста содержания замещающего катиона до 50-150 нм.

Таким образом, синтез AL и Fe(III) - замещенных β-ТКФ методом осаждения из водных растворов позволяет получить материалы с витлокитовой структурой. Показано вхождение алюминия в решетку β-ТКФ и связанное с ним изменение параметров кристаллической ячейки во всем диапазоне концентраций - от 0,1 до 20 мол. % замещения. Исследование влияния концентрации вводимых ионов на параметры кристаллической ячейки ТКФ показало, что общей тенденцией является снижение параметров а и с.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-13-00123.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Dorozhkin S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates //Biomaterials. 2010. T. 31. №. 7. C. 1465-1485.
- 2. Shanmugam S., Gopal B. Antimicrobial and cytotoxicity evaluation of aliovalent substituted hydroxyapatite //Applied surface science. – 2014. – T. 303. – C. 277-281.
- 3. Matsumoto N. et al. Preparation and characterization of β-tricalcium phosphate co-doped with monovalent and divalent antibacterial metal ions //Acta Biomaterialia. 2009. T. 5. №. 8. C. 3157-3164.
- 4. Kaygili, O., Tatar, C., Yakuphanoglu, F., & Keser, S. (2013). Nano-crystalline aluminum-containing hydroxyapatite based bioceramics: synthesis and characterization. Journal of sol-gel science and technology, 65(2), 105-111.
- 5. Медицинская керамика из замещенных фосфатов кальция / Фадеева И. В. Москва : Университет, 2016.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАТИВНОЙ ЗУБНОЙ ТКАНИ SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF BIOCOMPOSITES, MODELING CHARACTERISTICS OF THE NATURAL TOOTH TISSUE

Гущин М. С. ¹, Голощапов Д. Л. ¹, Кашкаров В. М. ¹, Лукин А. Н. ¹, Середин П. В. ¹, Ипполитов Ю. А. ², Prutskij T. ³ Gushchin M.S. ¹, Goloshchapov D.L. ¹, Kashkarov V.M. ¹, Lukin A.N. ¹, Seredin P.V. ¹, Ippolitov Yu.A. ², Prutski T. j³

1 - Россия, Воронежский государственный университет

2 - Россия, Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

3 - Mexico, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

e-mail: gushinmax@yandex.ru

Аннотация. В работе впервые были получены биокомпозиты с органоминеральным составом, моделирующим состав нативных тканей зуба – эмали и дентина. Были исследованы их структурные и оптические характеристики. С помощью комплекса структурно-спектроскопических методов установлено, что при образовании биокомпозитов вводимая в их состав органическая составляющая не оказывает влияния на структуру неорганической компоненты. Карбонат-замещенный гидроксиапатит, лежащий в основе биокомпозита, имеет спектр люминесценции аналогичный спектру апатита эмали зуба. Определено, что вклад в полосу люминесценции дентина вносят как органическая, так и неорганическая составляющие. Abstract. Biocomposites with an organomineral composition modeling the composition of native tooth tissues, enamel and dentine, were first obtained. Their structural and optical characteristics were investigated. Using a complex of structural-spectroscopic methods, it was found that during the synthesis of biocomposites, the organic component does not affect the structure of the inorganic component. Carbonate-substituted hydroxyapatite, which is the basis of the biocomposite, has a luminescence spectrum similar to that of the tooth enamel apatite. It is determined that both organic and inorganic components contribute to the dentine luminescence band.

Твердые зубные ткани человека – эмаль и дентин – представляют собой нанокомпозиты, структурные, морфологические и оптические свойства которых зависят от минеральной и органической составляющих [1,2]. Для того, что удовлетворять потребности современной терапевтической стоматологии в области реставрации и регенерации тканей зуба, необходимо использовать биоматериалы, функциональные характеристики которых аналогичны эмали и дентину [3]. Несмотря на интенсивные исследования в данной области, текущая проблема остается неразрешенной [4]. Существующие на данный момент методы получения биокомпозитов повторяют морфологию зубного комплекса, однако не воспроизводят его оптические свойства. За последние отвечает органическая составляющая, содержащаяся в биокомпозите. Следовательно, для их организации необходимо введение органики в состав. Это позволит максимально повторить молекулярные и эмиссионные свойства нативной ткани. Поэтому актуальной является задача по воспроизведению оптических характеристик зубной ткани в биомиметических композитах.

Биомиметические композиты, моделирующие органоминеральный состав нативной эмали и дентина, были синтезированы в данной работе с использованием органической и неорганической компонент, полученным по методике нашей предыдущей работы [5]. Неорганическая составляющая разработанного биокомпозита представляла собой нанокристаллический карбонат-замещенный гидроксиапатит кальция (КГАП). Органическая – представляла смесь полярных аминокислот, обнаруживаемых в эмалевых канальцах зубов. Соотношение органической/неорганической составляющих композита было выбрано в соответствии с составом нативных тканей зубов человека. Метод рентгеновской дифрактометрии использовался для оценки фазового состава образцов. Анализ их молекулярного строения осуществлялся методом ИК-спектроскопии. Для сопоставления эмиссионных характеристик биокомпозитов с нативной тканью зуба использовался метод фотолюминесцентной спектроскопии.

С применением комплекса структурно-спектроскопических методов удалось показать, что спектр люминесценции интактной эмали зуба совпадает со спектром синтезированного нами КГАП, использованного в качестве минеральной составляющей биомиметических композитов, и определяется его структурными дефектами. Спектр люминесценции интактной эмали зуба практически полностью аналогичен спектру неорганической составляющей разработанного нами биокомпозита. Определено, что для достижения аналогичных оптических спектров биокомпозита и интактной эмали зуба достаточно использования органической составляющей на уровне 5%, неорганической – 95%. Оптические характеристики интактного дентина максимально полно моделируются в спектре люминесценции биокомпозита с соотношением органической и неорганической составляющих 40%/60%.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 16-15-00003).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Nanci A. Ten Cate's Oral Histology: Development, Structure, and Function. Elsevier Health Sciences, 2014. 407 p.
- 2. Robinson C. et al. Dental enamel: formation to destruction. CRC Press, 1995. 300 p.
- 3. Sowmya S. et al. Role of nanostructured biopolymers and bioceramics in enamel, dentin and periodontal tissue regeneration // Prog. Polym. Sci. 2013. Vol. 38, № 10–11. P. 1748–1772.

- Scheel J., M. Hermann Integrated risk assessment of a hydroxyapatite protein-composite for use in oral care products: A weight-of-evidence case study // Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2011. – Vol. 59. – № 2. – P. 310-323.
- 5. Goloshchapov D.L. et.al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // Ceramics International. 2013. Vol. 39. № 4. P. 4539-4549.

ВАРЬИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЛАГЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

THE VARIATION OF THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE COLLAGEN MATERIAL BY LASER STEREOLITHOGRAPHY

Дудова Д.С.¹, Бардакова К.Н.^{1,2}, Истранов Л.П.², Истранова Е.В.², Минаев Н.В.¹, Тимашев П.С.^{1,2} Dudova D.S.¹, Bardakova K.N.¹², Istranov L. P.², Istranova E. V.², Minaev N. V.¹, Timashev P.S.¹²

1 - Российская Федерация, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН E-mail: dudovadasha@mail.ru

2 - Российская Федерация, Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова

Проведены эксперименты по лазерной модификации механических свойств коллагеновых материалов. Показано, что армирование коллагеновых пленок, покрытых фоточувствительной композицией на основе тетрафункционального полилактида повышает их механическую прочность. Полученные материалы с модифицированными механическими свойствами являются перспективными для направленной дифференциации клеток, культивируемых на его поверхности.

Experiment results of the mechanical properties on collagen materials modification by laser are given. It's shown that the laser reinforcement of the collagen films increases their mechanical strength. Films were coated with photosensitive composition based on tetrafunctional polylactide. The obtained materials with modified mechanical properties are promising for directed differentiation of the cells cultured on its surface.

Коллаген является перспективным материалом для формирования трехмерных структур для последующего культивирования клеток, так как этот материал является структурной основой всех живых организмов. [1,2]. Однако, использование чистых коллагеновых волокон связано с определенными трудностями вследствие сложности создания развитого и механически устойчивого пористого каркаса, который сможет служить основой для формирования трехмерных структур. Необходимыми свойствами матрикса является высокая механическая прочность, биосовместимость, возможность создания пор и микроканалов определенного размера, заданной конфигурации, а также временная устойчивость. Обработка коллагеновых материалов с помощью лазерного излучения в присутствии биосовместимых полимерных композиций позволяет улучшить механические и другие характеристики коллагеновых матриксов, а также подготовить их для последующего культивирования клеток.

Для модификации механических свойств коллагеновых материалов была использована система лазерной ультрафиолетовой стереолитографии [3] с нижним подводом излучения. Экспериментальная установка (рис.1) включала в себя УФ лазерный диод (405 нм, мощность до 100 мВт) в качестве источника излучения, однозеркальный гальваносканер с частотой сканирования 20 Гц. Лазерное излучение фокусировалось с помощью F-theta объектива с фокусным расстоянием 160 мм, который позволял достичь пятна фокусировки на образце диаметром 100 мкм. Образцы закреплялись по контуру в поддерживающую металлическую рамку, облучение проводилось непосредственно по поверхности материалов. Образцы представляли собой: коллагеновую губку (квадрат со стороной 15 мм) и недубленую коллагеновую пленку (квадрат со стороной 15 мм). Образцы были пропитаны фоточувствительной композицией на основе тетрафункционального полилактида, синтезированного согласно [4]. В качестве фотоинициатора использовали 4,4'-бис(диэтиламино)бензофенон 1 мас.%. Коллагеновые пленки перед процедурой армирования дополнительно подвергали воздействию УФ излучения в течении 15 минут с каждой стороны (365 нм) для предварительной сшивки.



Рис.1. Фотография установки в конфигурации с нижним подводом излучения. 1 – лазер, 2 гальваносканер, 3- линза, 4 – облучаемая плоскость.

Подбор параметров армирования образцов производился с помощью их сканирования линиями без перекрытия при постоянной мощности излучения (50 мВт) при скоростях сканирования лазерным излучением в диапазоне от 1 до 20 мм/с (рис. 2). На образцах после обработки формировались отдельные линии полилактида. Далее были выбраны оптимальные режимы, при которых получались линии необходимой ширины. После армирования образцы были исследованы на наноиндентере PIUMA Nanoindenter (Optics11, Amsterdam, The Netherlands). По полученным данным определили, что пленка до армирования имеет среднее значение модуля Юнга 21,22±6,47 кПа, а после армирования 128,39±30,76 кПа. По аналогичной методике было проведено лазерное армирование коллагеновой губки.



Рис. 2. 3Д-изображения структурированных линий на коллагеновой пленке в зависимости от скорости лазерного сканирования.

Эксперименты показали, что лазерное армирование методом стереолитографии является перспективным методом для улучшения свойств коллагеновых материалов, а также для управления проницаемости внутрь образца клеточных структур при выращивании. Лазерное армирование в присутствии биосовместимой фоточувствительной композиции приводит к повышению механических свойств коллагеновых пленок в 6 раз.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Kishore V. et al. In vitro characterization of electrochemically compacted collagen matrices for corneal applications // Biomed. Mater. IOP Publishing, 2016. Vol. 11. P. 55008.
- 2. Seo E. et al. Biophysiochemical properties of endothelial cells cultured on bio-inspired collagen films // BMC

Biotechnol. 2014. Vol. 14. P. 1–16.

- 3. Huang Y.M., Kuriyama S., Jiang C.P. Fundamental study and theoretical analysis in a constrained-surface stereolithography system // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2004. Vol. 24, № 5-6. P. 361–369.
- 4. Timashev P., Bardakova K., Zagaynova E. Novel biodegradable star-shaped polylactide scaffolds for bone regeneration fabricated by two-photon polymerization // Nanomedicine. 2016. Vol. 11, № 9. P. 1041–1053.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В БЛОКСОПОЛИМЕРАХ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА В ПРОЦЕССАХ ТРЕХМЕРНОЙ ТЕРМОЭКСТРУЗИОННОЙ ПЕЧАТИ

PHASE TRANSITIONS AND STRUCTURAL FORMATION IN POLYCAPROLACTONE BLOCK CO-POLYMERS IN THE PROCESS OF THERMO-EXTRUSION THREE-DIMENSIONAL PRINTING

Дунаев А.Г., Мариянац А.О., Миронов А.В., Миронова О.А., Попов В.К., Сячина М.А.

Dunaev A.G., Mariyanac A.O., Mironov A.V., Mironova O.A., Popov V.K., Syachina M.A.

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,

Москва, Россия

*dunaewan@gmail.com

В настоящее время ведётся поиск путей адаптации различных методов трёхмерной печати для создания тканеинженерных конструкций (ТИК), предназначенных для восстановления поврежденных тканей. В представленной работе, с помощью комбинации методов анализа распределения тепловых полей и термического анализа, изучены фазовые и структурные трансформации в блоксополимере поликапролактона в процессе изготовления матриксов (каркасов) ТИК методом трёхмерной термоэкструзионной печати. Установлено, что в результате обработки изменяется степень кристалличности модельного полимера, при этом его сферолитная надмолекулярная структура сохраняется без значительных изменений.

Currently, the way to adapt the methods of threedimensional (3D) printing to create tissue engineering constructs (TEC) designed to repair damaged tissue is in focus of intensive research.. In present work, analysis of thermal field distribution and thermal analysis were used to study phase and structural transformations in the block copolymer of polycaprolactone in the process of creating TEC scaffolds using fused deposition modeling. It was shown, that the degree of crystallinity of the model polymer changes as a result of the processing, while its spherulitic supramolecular structure stays almost unchanged.

Одной из актуальных задач регенеративной медицины сегодня является создание тканеинженерных конструкций (ТИК) методами трехмерной (3D) печати. ТИК представляют собой систему, состоящую из живых функциональных клеток, искусственных матриксов (каркасов) и биологически активных соединений. Они применяются для частичного или полного восстановления функций поврежденных или утраченных тканей. Искусственные биорезорбируемые (постепенно растворяющиеся в организме) объемные пористые матриксы определенных размеров, формы и внутренней структуры являются базовым элементами этих конструкций.

Выбор материала для матрикса обуславливается как набором присущих самому этому материалу определенных свойств, так и технологий изготовления из него целевой ТИК. Кроме того, к материалам матриксов для ТИК предъявляются весьма жесткие требования, они не должны провоцировать негативного клеточного ответа, проявлять иммуногенность или токсичность. Эти материалы должны обеспечивать механическую прочность и устойчивость матрикса, как в процессе его имплантации, так и в процессах следующей за этим регенерации требуемого типа ткани.

Сегодня одними из перспективных материалов для этих целей являются биорезорбируемые полимеры

и сополимеры гомологического ряда алифатических полиэфиров (полилактиды, полилактогликолиды, полиε-капролактоны), нашедших широкое применение в медицинской практике. Их физико-химические свойства допускают их переработку различными способами, в том числе и с использованием термоэкструзионной трехмерной печати. Однако сам процесс термоэкструзионной печати способен влиять на свойства выбранного материала. Поэтому существует необходимость детального изучения физико-химических особенностей этого процесса непосредственно во время 3D печати.

В наших экспериментах качестве модельного соединения использовались триблоксополимеры поли-єкапролактона с полиэтиленгликолем с молекулярными массами 10кДа, 20кДа, 30кДа и 40 кДа. Во всех случаях молекулярная масса концевых блоков полиэтиленгликоля составляла 550Да.

Для изучения фазовых переходов и структурообразования в процессе термоэкструзионной печати использовался комбинированный метод, включающий в себя исследования динамики распределения тепловых полей с помощью тепловизионной камеры Flir A655sc (FLIR, Швеция) и последующее изучение тепловых эффектов в модельной системе на приборе Linesys PT1000 (сочетание дифференциального термического и термогравиметрического анализа). В результате изучения распределения тепловых полей в процессе послойной трёхмерной печати расплавом триблоксополимера ПЭГ-ПКЛ-ПЭГ были получены тепловые профили зависимости температуры от времени. Трёхмерная печать проводилась на специально разработанной для этих целей установке (Рис.1).



Рис.1. Исследовательская установка для изучения динамики распределения тепловых полей в процессе термоэкструзионной печати. 1 – корпус; 2 –система позиционирования; 3 – привод поршневого экструдера; 4 – корпус экструдера с обогревателем и соплом; 5 – охлаждаемый столик.



Рис.2. Тепловое изображение и след при экструзии расплава сополимера полиэтиленгликоли и поликапролактона (а) и температурный профиль вдоль линий сечения образца (б).

Полученные тепловые профили зависимости температуры от времени (Рис.2) для всех исследованных

образцов весьма схожи друг с другом и представляют собой кривые с пиками, интенсивность которых логарифмически увеличивается с увеличением расстояния от слоя до подложки. Для всех исследованных образцов в температурном интервале от 30 до 70°С в режиме двух циклов нагрев-охлаждение термогравиметрический анализ не выявил никаких аномалий. Полученные данные показывают, что при кратковременном нагреве, исследованные полимеры не подвержены значимой термодеструкции и не вступают в реакции с компонентами атмосферы. Напротив, данные термического анализа свидетельствуют о наличие заметной термической истории у исходного полимера, так как в процессе нагрева-охлаждения площадь пика кристаллизации заметно снижается. Анализ образцов сополимеров ПЭГ-ПКЛ-ПЭГ после термоэкструзионной печати напротив показал полную идентичность термограмм в двух проходах нагревохлаждение в диапазоне (включающем температуры стеклования и кристаллизации) 30–70°С, что свидетельствует об адекватности применяемого теплофизического моделирования с помощью ДСК. На основании тепловых профилей, фиксирующих изменение температуры в заданной точке образца в процессе печати, и термограмм было показано, что даже для небольшого образца каждый слой полностью переходит в закристаллизованное состояние. Тем не менее, следующие проходы сопла заново переводят ниже лежащие слои в расплав на глубину от 200 до 400 мкм. Этот эффект не наблюдается для слоёв, лежащих в непосредственной близости (до 1 мм) от металлической подложки, что связано с более интенсивной теплоотдачей. Тем не менее, профиль снижения температуры для любого слоя в целом идентичен. Поэтому в полученных термограммах отдельных слоёв значимых различий выявлено не было, что свидетельствует о близких степенях их кристалличности. Принципиальных изменений в микроструктуре отдельных нитей из ПЭГ-ПКЛ-ПЭГ различных молекулярных масс и из различных слоёв формируемого образца (Рис.3) также не было отмечено.



Рис.3. Характерное изображение сканирующей электронной микроскопии структуры нити сополимера полиэтиленгликоля и поликапролактона, полученного в процессе термоэкструзионной 3D печати.

У всех исследованных образцов структура нити образована сферолитами с характерными размерами 20-50 мкм, что хорошо согласуется с литературными данным для аналогичных блоксополимеров на основе полиэфиров [1].

Таким образом, экспериментально показано, что применённый нами комбинированный метод регистрации теплового излучения и ДСК позволяет производить анализ агрегатного и фазового состояния полимерного материала в процессе термоэкструзионной печати.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Feifei Xue and Shichun Jiang. Crystallization Behaviors and structure Transitions of Biocompatible and Biodegradable Diblock Copolymers.//. Polymers 2014, 6, 2116-2145

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 16-29-11722.

ΜΑΓΗΝΤΟΥΠΡΑΒЛЯΕΜЫЕ НАНОСИСТЕМЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА FE304 44 CNIETICALLY CONTROLLED MANOSYSTEMS FOR DOLLE DELIVERY RASED ON MODIFIED MACHETITE MANODADTICL

MAGNETICALLY CONTROLLED NANOSYSTEMS FOR DRUG DELIVERY BASED ON MODIFIED MAGNETITE NANOPARTICLES (FE_3O_4)

Ефанова О.О., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Efanova O.O., Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V. Россия, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, o.o.efanova@yandex.ru

В докладе представлены результаты по синтезу магнитоуправляемых наноразмерных носителей для доставки лекарств, а также приведены данные исследований размеров и магнитных и сорбционных свойств полученных носителей in vitro.

Results on the synthesis of magnetically controlled nanoscale carriers for drug delivery were presented in the report and the research data of the magnetic and sorption properties and dimensions of the carriers obtained in vitro also shows.

Известно, что для эффективной терапии трудноизлечимых заболеваний необходимо попадание оптимально подобранной концентрации лекарства в очаг болезни. К сожалению, большая часть препарата выводится из организма выделительной системой или попадает в печень, не достигая больного органа. В силу этого лекарственное вещество достигает своих биологических мишеней в концентрации, значительно меньшей по сравнению с необходимой терапевтической, что вынуждает использовать дозы, которые превышают теоретически необходимые. Решением данной проблемы стал направленный транспорт молекул лекарственного вещества к целевому органу при помощи управляемого носителя.

В работе [1] получены магнитные наноносители на основе магнетита (Fe3O4). Для обеспечения лучшей устойчивости наночастиц и биосовместимости с медицинскими приложениями поверхность Fe3O4 модифицировали последовательно тетраэтоксисиланом и коллоидным золотом, используя микроволновую систему. Золотые наночастицы обладают флуоресценцией, что можно использовать в диагностике различных заболеваний. Кроме того, золото имеет способность поглащать излучение ближнего инфракрасного диапазона, вызывая фототермальный эффект, который разрушает ДНК раковых клеток и приводит к их гибели. Подобраны оптимальные условия получения наноносителя Fe3O4@TEOS/MPTMS@Au колл: температура процесса, соотношение компонентов (магнетит: золото). Исследован элементный состав, магнитные свойства, размеры частиц (Рис. 1) (методом динамического рассеивания света). Разработана методика иммобилизации противоопухолевого препарата доксорубицина (DOX) на поверхность полученного модифицированного магнитного носителя. Изучено влияние рН и времени контакта фаз на сорбционные характеристики частиц Fe3O4@TEOS/MPTMS@ Ац колл in vitro по отношению к доксорубицину, используя водные модельные растворы. Исследовано формирование слоя DOX (с помощью построения изотермы сорбции). Установлено, что при изменении pH среды в сторону кислотных значений доксорубицин высвобождается с поверхности магнитных наночастиц (Табл. 1), что перспективно для использования полученных носителей в области доставки лекарств и терапии злокачественных новообразований.

Другой весьма перспективный современный путь использования магнитных наночастиц – это комбинирование их с наноразмерными контейнерами-носителями лекарств. В качестве последних активно используются липосомы (микросферические образования, состоящие из одного или нескольких липидных бислоев) по причине их относительной простоты получения in vitro, биосовместимости и широким возможностям по модифицированию. Примером модификации могут служить Si-модифицированные липосомы (или керасомы). Керасомы в качестве носителей по сравнению с обычными наночастицами

магнетита, имеют преимущества в увеличенной загрузке лекарственного вещества и лучшем удерживании его в своей полости. При сочетании наночастиц магнетита и керасом можно получить управляемый носитель лекарственных препаратов с увеличенной загрузкой препарата.

рН	Время десорбции, мин	Степень десорбции DOX, (в % от сорбирован ного)
214	10	7,00
7	20	-
	30	-
21	10	39,60
5	20	37,40
	30	22,90
	10	44,40
4	20	38,70
	30	31,50

Табл.1. Кинетика процесса высвобождения доксорубицина с поверхности Fe₃O₄@ TEOS/MPTMS@ Аи колл @DOX при различных pH

В результате работы, для создания магнитоуправляемых керасом получены наночастицы Fe₃O₄ двух типов: 1) модифицированые олеиновой кислотой (гидрофобные) и 2) модифицированные цитратом натрия (гидрофильные), оптимизированы условия их получения. В настоящее время проводятся исследования по оптимальному способу получения керасом необходимых размеров, с дальнейшей перспективой внедрения в их полость лекарственного препарата и магнитных носителей с целью получить управляемые контейнеры для доставки лекарств к органу-мишени.



Рис. 1. Распределение магнетитовых наночастиц по размерам в зависимости от типа их поверхностного модифицирования по данным ДРС (Аи_{колл} - частицы коллоидного золота; TEOS (тетраэтоксисилан) и MPTEOS (меркаптопропилтриметоксисилан) – S-содержащие модификаторы)
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pryazhnikov D.V., Efanova O.O., Kiseleva M.S. and Kubrakova I.V. Microwave synthesis of core-shell nanosize materials on the basis of magnetite functionalized with gold and doxorubicine // Nanotechnologies in Russia. 2017. V. 12. № 3–4. P. 199–207.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАТИМОЙ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ТІNI С КРУПНОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

TEMPERATURE DEPENDENCE OF INELASTIC STRAIN RECOVERY IN TINI-BASED ALLOYS WITH COARSE-GRAINED STRUCTURE

Жапова Д.Ю.^{1,2}, Гришков В.Н.¹, Лотков А.И.¹, Белослудцева А.А.^{1,2}, Гусаренко А.А.³ Zhapova D.Yu, Grishkov V.N., Lotkov A.I., Belosludtseva A.A., Gusarenko A.A.

1 - Россия, Институт физики прочности и материаловедения CO PAH, dorzh@ispms.tsc.ru

2 - Россия, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

3 - Россия, Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет

В работе представлены результаты исследования влияния температуры испытаний при кручении на величину эффектов сверхэластичности и памяти формы, суммарной неупругой деформации и пластической деформации в крупнозернистых двойных сплавах на основе никелида титана, обогащенных атомами никеля.

The paper presents research results of a study of the influence due to the test temperature under torsion on the value of the superelasticity and shape memory effects, the summary inelastic strain and plastic deformation in coarse-grained binary alloys based on nickel-titanium enriched with nickel atoms.

Сплавы на основе никелида титана (TiNi) интересны прежде всего своими функциональными свойствами (эффектами памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности), обусловленные мартенситными превращениями (МП) из высокотемпературной B2 фазы в ромбоэдрическую R (реализуется при температуре T_R) и/или моноклинную B19' (формируется в интервале температур от M_s до M_f) мартенситные фазы. Проявления обратимой неупругой деформации определяются положением температуры, Т_с, изотермических циклов «нагружение-разгрузка» относительно температурных интервалов реализации МП в исходных ненагруженных образцах. Известно, что в области температур от M_s до M_d (максимальная температура, при которой в процессе изотермического нагружения генерируется мартенситная фаза В19') в зависимости от состава сплавов на основе TiNi и их термообработки возможна реализация как ЭПФ, так и сверхэластичности, но в целом суммарная обратимая деформация при этом тем меньше, чем выше Т.. Проявление ЭПФ и сверхэластичности в экспериментальных схемах, связанных с охлаждение в область температур ниже T_{R}, M_{S} и M₆, по-видимому, не столь однозначно. В [1] обнаружено, что повышение температуры разгрузки от 77К до 273К (при деформации изгибом вокруг цилиндрической оправки при 293К и 310К на ϵ_t =15%, охлаждении до различных температур ниже T_R и M_s (вплоть до 77К), разгрузку с последующим нагревом разгруженных образцов) приводит к увеличению возврата неупругой деформации при изотермической разгрузке (проявление эффект сверхэластичности), значительному понижению величины ЭПФ и сопровождается накоплением относительно небольшой пластической деформации. Традиционная схема реализации ЭПФ включает охлаждение образцов без нагрузки до температуры, T_c, ниже M_f (в мартенситную фазу B19'), изотермическое нагружение до заданной деформации и разгрузку с последующим нагревом разгруженных образцов до завершения обратного МП и, соответственно, завершения формовосстановления. Однако

критерия того, насколько T_c должна быть ниже M_f, и данные о закономерностях проявления обратимой неупругой деформации в зависимости от T_c отсутствуют.

Целью данной работы является исследование закономерностей влияния температуры изотермического нагружения на проявления неупругой деформации и развитие пластической деформации крупнозернистых образцов двойных сплавов Ti_{49.3}Ni_{50.7}(aт.%) и Ti_{49.2}Ni_{50.8}(aт.%).

В качестве материала для исследований были выбраны двойные сплавы Ti_{49.3}Ni_{50.7}(ат.%) и Ti_{49.2}Ni_{50.8}(ат.%), изготовленный в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». Образцы приготовлены из стержней диаметром 30 мм, полученных методом горячей ротационной ковки. Для образцов сплава Ti_{49.3}Ni_{50.7}(ат.%) термическая обработка не проводилась. При охлаждении и нагреве образцов реализуется только последовательность МП В2↔В19'. Температуры МП равны: M_S=252K и M_F=223K, A_S=258K и A_F=273K, где A_S и A_F – температуры начала и конца обратного МП. Образцы сплава Ti_{49.2}Ni_{50.8}(ат.%) на заключительном этапе обработки отжигали при 773K в течение 1ч. Образцы данного сплава испытывали последовательность МП В2→R→B19' →B2. Температуры МП составляли: T_R=305K, M_S=268K, M_F=226K, A_S=268K и A_F=292K.

Неупругие свойства исследовали на установке типа обратного крутильного маятника с диапазоном рабочих температур от 110К до 650К. Эффект сверхэластичности – γ_{SE} – определяли в изотермических циклах «нагружение-разгрузка» («т-ү») при кручении исследуемых образцов (вплоть до их разрушения) как разность между величиной заданной деформации γ_t и деформацией γ_r после разгрузки образцов. ЭПФ, γ_{SME} , определяли как величину возврата неупругой деформации при последующем нагреве разгруженных образцов через интервал температур обратных МП (до 470К). Пластическая деформация, γ_{rp} , которая может появляться после всех этих воздействий на образцы, равна величине остаточной деформации после завершения формовосстановления в процессе нагрева разгруженных образцов. Величина эффекта сверхэластичности включает малую деформацию Гука, выделить которую в чистом виде не удается. Неупругие свойства образцов сплава Ti_{49.3}Ni_{50.7}(ат.%) были исследованы при температурах (164±2)К, (281±2)К, (299±2)К, (315±2)К и (339±2)К. Исследования неупругих свойств образцов сплава Ti_{49.2}Ni_{50.8}(ат.%) были проведены при температурах (285±2)К, (296±2)К, (328±2)К и (350±2)К. Согласно данным оптической микроскопии образцы исследованных сплавов имели крупнозернистую микроструктуру.

При температуре испытаний 164К и 285К образцы сплавов Ті_{49.3}Ni_{50.7}(ат.%) и Ті_{49.2}Ni_{50.8}(ат.%) находятся в состоянии мартенситных фаз В19' и R, соответственно. При этом наиболее выраженная площадка псевдотекучести наблюдается на первых циклах «т-у» и при увеличении уt практически отсутствует. Возврат деформации при разгрузке, у_{зг}, мал по сравнению с величиной заданной деформации у_t. При температурах испытаний выше А⊧ в процессе кручения под действием внешних напряжений в образцах инициируется МП в фазу В19': в области малых деформаций наблюдается квазиупругая стадия, затем – при достижении напряжения мартенситного сдвига, au_{M} , – наблюдается площадка псевдотекучести, связанная с процессом превращения в фазу В19'. При дальнейшем увеличении деформации кручения развивается линейная стадия деформационного упрочнения, переходящая в стадию интенсивного пластического течения. В процессе изотермических циклов нагружения образцов с возрастающей величиной уг, разгрузки и последующего нагрева разгруженных образцов выявляются все компоненты заданной деформации: $\gamma_t = \gamma_{SIS} + \gamma_{ro} (\gamma_{SIS} = \gamma_{SME} + \gamma_{SE})$, где у_{SIS} – величина суммарной обратимой неупругой деформации. Зависимости у_{SIS}, у_{SE}, у_{SME} имеют качественно подобный вид: с увеличением у величины эффектов сверхэластичности, памяти формы и суммарной неупругой деформации достигают максимальных значений, а затем уменьшаются. Величина максимальных значений неупругих полностью обратимых деформаций и соответствующих этому значению величин эффектов сверхэластичности, памяти формы, заданной в цикле деформации и пластической деформации приведены в табл.1 и табл.2 для сплавов Ті49.3Ni50.7(ат.%) и Ті49.2Ni50.8(ат.%), соответственно. Также в табл.1 и табл.2 приведены значения величины мартенситного сдвига в зависимости от температуры испытаний, Т.

Видно, что соотношение ү_{SE} и ү_{SME} зависит от температуры изотермического нагружения: так, в процессе испытаний образцов сплава Ti₄₉₃Ni_{50.7}(ат.%) при 164К и 281К ү_{SME}>ү_{SE}, а при 299К, 315К и 339К ү_{SE}>ү_{SME}, табл.1. Деформации кручения ү_t, при которых достигаются максимальные значения ү_{SE}, ү_{SME}, ү_{SIS}, отличаются и достигаются на стадии активного накопления пластической деформации образцов, табл.1 и табл.2.

Таблица 1. Максимум обратимой деформации при кручении ү_{SIS}, и соответствующие этому значению величина эффектов сверхэластичности ү'_{SE} и памяти формы ү'_{SME}, общей заданной деформации ү_t и пластической деформации ү_{гр} в зависимости от температуры циклов «нагружение-разгрузка». Сплав *Ti*₄₉₃Ni₅₀₇(ат.%)

Тс, К	γsis(max),	γ'se, %	γ' sme,	үt при	ү _{гр} при ү _{SIS} (max),	τм, МПа
	%		%	γsis(max), %	%	
164	18.4	6.0	12.4	33.6	15.2	-
281	17.9	5.9	12.0	30.1	12.2	170
299	15.7	10.8	4.9	35.9	20.2	360
315	12.6	9.3	3.3	35.8	23.2	450
339	8.9	7.4	1.5	43.6	34.7	530

Таблица 2. Максимум обратимой деформации при кручении ү_{SIS}, и соответствующие этому значению величина эффектов сверхэластичности ү'_{SE} и памяти формы ү'_{SME}, общей заданной деформации ү_t и пластической деформации ү_{гр} в зависимости от температуры циклов «нагружение-разгрузка». Сплав *Ti*₄₉₂*Ni*₅₀₈(ат.%)

Тс, К	γ sis(max), $\%$	γ'se, %	γ'sme, %	γt при γsis(max), %	γ _{гр} при γ _{SIS} (max), %	τ _M , MΠa
285	15.5	5.5	10.0	25.5	10.0	90
296	18.5	7.2	11.3	34.5	16.0	120
328	14.0	10.7	3.3	34.0	20.0	430
350	12.0	9.0	3.0	37.0	25.0	500

Обнаружено, что наиболее высокие значения неупругих полностью обратимых деформаций наблюдаются при деформировании в мартенситном состоянии и в области температур предпереходных явлений (при низком значении напряжения мартенситного сдвига): в образцах сплавов при кручении наблюдаются неупругая полностью обратимая деформация, достигающая ~18.5%. При этом такие величины обратимой деформации сопровождаются минимальным накоплением пластической деформации. При повышении температуры испытаний и, соответственно, повышения напряжения мартенситного сдвига величина наблюдаемой суммарной неупругой деформации монотонно снижается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (III.23.2.2) и проекта РФФИ (грант №16-38-00601 мол_а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:.

 Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на эффект памяти формы в сплаве Ti-Ni // Материаловедение. – 2010. – №1. – С.2-9.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИ(3-ОКСИБУТИРАТА) И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ В ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ ЛИПАЗЕ ENZYMATIC DEGRADATION OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) AND ITS COPOLYMERS BY PANCREATIC LIPASE

Жуйков В.А.¹, Бонарцев А.П.², Бонарцева Г.А.¹

Zhuikov V.A., Bonartsev A.P., Bonartseva G.A.

1 - Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук. 119071 Москва, Ленинский пр-т, 33, 2

2 - Биологический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1-12, 119234, Россия

Corresponding author: vsevolod1905@yandex.ru,b ant bonar@mail.ru, c bonar@inbi.ras.ru

Аннотация. В работе исследована деградация пленок полимеров ПОБ 408 кДа, ПОБВ 9% 815 кДа и ПОБВ 17,6% 600 кДа. Изменения в свойствах полимеров были прослежены несколькими аналитическими методами: гравиметрическим методом, наноиндентирования, вискозиметрии, дифференциальносканирующей калориметрией. В течение 6 месяцев наблюдалось незначительное падение массы пленок полимеров, в то время как модуль Юнга увеличился в два раза, благодаря быстрой деградации и кристаллизации аморфной компоненты полимеров, в то время как молекулярная масса образцов снизилась значительно. Наибольшее снижение наблюдается у ПОБВ 9% 815 кДа – более 50% от изначальной ММ.

Abstract. In the current work, the degradation of PHB and PHB4MV films was studied in vitro by pancreatic lipase. The changes in film properties were traced by several analytical methods: the change of weight, molecular weight, and Young's modulus (by nanoindentation) were measured. During the six months of polymer films degradation the weight of samples decreased slightly, while a great increase in Young's modulus due to the relatively fast degradation of the amorphous areas was observed, as well as molecular weight of polymers decreased significantly. The greatest decrease is observed in the PHBV 9% 815 kDa - more than 50% of the original Mw.

ВВЕДЕНИЕ

Поли-3-оксибутират (ПОБ) является наиболее известным микробиологическим полиэстером, принадлежащем семейству полиоксиалканоатов (ПОА). Поскольку ПОБ обладает биоразлагаемыми и биосовместимыми свойствами, ему уделяют большое внимание в качестве базового компонента для перспективных медицинских изделий [1-4] и лекарственных форм [5-8]. Для того, чтобы понять, какие изменения с полимерами происходят в теле человека в процессе деградации, необходимо изучать кинетику и механику деградации in vitro. Исследований деградации ПОА, особенно на долгих периодах, редки [9]. Следовательно, целью этого исследования является наблюдение и сравнение кинетических кривых долгосрочной деградации ПОБ и его сополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В организме млекопитающих деградация ПОА происходит в результате комбинации гидролитической и ферментативной деградации. Это приводит к изменению веса образцов и их физических и химических свойств [10-12]. Анализ кривых деградации (Рис. 1А) показал, что за первую неделю происходит падение массы всех исследуемых образцов. Такая потеря массы объясняется растворением водорастворимых олигомеров ПОА [10, 11, 13].



Рис. 1. А – изменение весовой массы, Б – изменение молекулярной массы полимеров в процессе деградации в растворе липазы при 37°С.

С другой сторон молекулярная масса всех образцов ПОА постепенно уменьшалась в зависимости от времени деградации (Рис. 1Б). Наиболее значительная потеря массы наблюдается у сополимеров до 50% от изначальной массы.

Степень кристалличности сополимеров выросла в течение начального периода разложения, а затем снизилась (Рис. 2А). Такие изменения степени кристалличности связаны с появлением дефектов сначала в аморфных участках полимера, а затем в кристаллических. Далее, этот процесс повторяется. Однако, степень кристалличности гомополимера изменяется незначительно.



ПОА, Б – модуля Юнга полимеров в процессе биодеградации в растворе липазы.



Изменения механических свойств полимеров в результате деградации были измерены методом наноиндентирования (Рис. 2Б). В течение первой недели модуль Юнга полимеров повышается. Это связано с процессом вторичной кристаллизации полимеров, а также, вероятно, с вымыванием аморфной компоненты, что подтверждается данными изменения массы полимеров. В дальнейшем модуль Юнга сополимеров существенно не меняется, однако жесткость полимера возрастает, что, вероятно, связано с перестройкой микроструктуры полимера.

Таким образом, проведенное исследование показало, как изменяются свойства ПОБ и его сополимеров с OB с разным процентом вхождения в процессе долгосрочной деградации. Деградация полимеров была исследована в растворе свиной панкреатической липазы при 37 °C в течение 183 дней. Было выявлено незначительное падение массы исследуемых полимеров. Также было обнаружено помещение пленок полимеров в раствор липазы приводит к увеличению модуля Юнга более чем в два раза. Изменение степени кристалличности полимеров имеет периодичность – начальное повышение сменяется снижением, далее этот процесс повторяется. На основе полученных структурно-механических данных по биодеградации ПОБ и его сополимеров можно констатировать, что изучаемые полимеры могут быть использованы для создания биоразлагаемых медицинских изделий, способных длительно выполнять свои функции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- A.P. Bonartsev, I.I. Zharkova, S.G. Yakovlev, V.L. Myshkina, T.K. Makhina, A.L. Zernov, K.S. Kudryashova, A.V. Feofanov, E.A. Akulina, E.V. Ivanova, V.A. Zhuikov, A.V. Volkov, N.V. Andreeva, V.V. Voinova, G.A. Bonartseva, K.V. Shaitan, M.P. Kirpichnikov, Journal of Biomaterials and Tissue Engineering 6, 42-52 (2016).
- A.P. Bonartsev, G.A. Bonartseva, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, E.S. Luchinina, V.A. Livshits, A.P. Boskhomdzhiev, V.S. Markin, A.L. Iordanskii, Applied biochemistry and microbiology 42, 625-630 (2006).
- A.A. Olkhov, O.V. Staroverova, A.P. Bonartsev, I.I. Zharkova, E.D. Sklyanchuk, A.L. Iordanskii, S.Z. Rogovina, A.A. Berlin, A.A. Ishchenko, Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials 8, 100–109 (2015).
- 4. N.V. Andreeva, A.P. Bonartsev, I.I. Zharkova, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, E.P. Kharitonova, V.V. Voinova, G.A. Bonartseva, K.V. Shaitan, A.V. Belyavskii, Bull. Exp. Biol. Med. 159, 567-571 (2015).
- V.A. Livshits, A.P. Bonartsev, A.L. Iordanskii, E.A. Ivanov, T.A. Makhina, V.L. Myshkina, G.A. Bonartseva, Polymer Science Series B 51, 256-263 (2009).
- 6. E.V. Filatova, S.G. Yakovlev, A.P. Bonartsev, T.K. Mahina, V.L. Myshkina, G.A. Bonartseva, Applied Biochemistry and Microbiology 48, 598-602 (2012).
- 7. A.P. Bonartsev, S.G. Yakovlev, E.V. Filatova, G.M. Soboleva, T.K. Makhina, G.A. Bonartseva, K.V. Shaitan, V.O.

Popov, M.P. Kirpichnikov, Biochemistry Supplement Series B: Biomedical Chemistry 6, 42–47 (2012).

- A.P. Bonartsev, A.L. Zernov, S.G. Yakovlev, I.I. Zharkova, V.L. Myshkina, T.K. Mahina, G.A. Bonartseva, N.V. Andronova, G.B. Smirnova, J.A. Borisova, M.S. Kalishjan, K.V. Shaitan, H.M. Treshalina. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry 17, 434-441 (2017).
- Y. Marois, Z. Zhang, M. Vert, X. Deng, R. Lenz, R. Guidoin, Journal of Biomedical Materials Research 49, 216-224 (2000).A.P. Bonartsev, A.L. Iordanskii, G.A. Bonartseva, G.E. Zaikov, Journal of the Balkan tribological association 14, 359-395 (2008).
- A.P. Bonartsev, A.P. Boskhomodgiev, A.L. Iordanskii, G.A. Bonartseva, A.V. Rebrov, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, S.A. Yakovlev, E.A. Filatova, E.A. Ivanov, D.V. Bagrov, G.E. Zaikov, Molecular Crystals and Liquid Crystals 556, 288-300 (2012).
- A.P. Boskhomdzhiev, A.P. Bonartsev, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, E.A. Ivanov, D.V. Bagrov, E.V. Filatova, A.L. Iordanskii, G.A. Bonartseva, Biochemistry Supplement Series B: Biomedical Chemistry 4, 177–183 (2010).
- A.P. Bonartsev, A.P. Boskhomodgiev, V.V. Voinova, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, S.A. Yakovlev, I.I. Zharkova, A.L. Zernov, E.A. Filatova, D.V. Bagrov, A.V. Rebrov, G.A. Bonartseva, A.L. Iordanskii, Chemistry and Chemical Technology 6, 385-392 (2012).
- 13. G.G. Choi, H.W. Kim, Y.H. Rhee, Journal of microbiology 42, 346-354 (2004).

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ CHITOSAN BASED THIN FILMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Жуйкова Ю. В., Варламов В. П.

Zhuikova Y. V., Varlamov V. P.

Россия, Институт биоинженерии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН Yuli4_08@mail.ru

Тонкие пленки формировали на основе природного полисахарида хитозана. Было изучено влияние степени дезацетилирования и молекулярной массы на структуру однослойных хитозановых пленок, а также на их биологическую совместимость. На основе хитозана и к-каррагинана с помощью метода послойной сборки формировали многослойные пленки. Показана эффективная модификация титановой подложки для улучшения адгезии фибробласто- и остеобластоподобных клеток пленками из хитозана и каррагинана.

Thin films were formed from natural polysaccharide chitosan. Influence of deacetylation degree and molecular weight on single-layer chitosan films structure, as well as their biological compatibility, was studied. Chitosan and κ -carrageenan based multilayer films were formed by layer-by-layer assembly method. An effective modification of the titanium substrate with chitosan and carrageenan films has been shown to improve of fibroblast-like and osteoblast-like cells adhesion.

Покрытия, сформированные на основе полисахаридов природного происхождения, могут найти широкое применение в биомедицине, а именно в тканевой инженерии – для повышения биосовместимости медицинских имплантатов [1]. Основным их недостатком является сильное различие механических характеристик по сравнению с костной тканью, поэтому материалы, используемые в данной области, попрежнему нуждаются в усовершенствовании. Нанесение наноструктурированного полимерного покрытия на имплантат может повысить степень сродства между ним и костной тканью [2, 3].

Целью данной работы явилось исследование формирования тонких пленок на основе полисахаридов

и определения возможности применения покрытий на их основе в качестве матриц для культивирования клеток. Пленки при этом формировали с помощью метода послойной сборки, путем последовательной адсорбции на подложке противоположно заряженных полиэлектролитов.

Хитозан – природный биосовместимый и биоразлагаемый полисахарид, который представляет собой сополимер N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкозамина. Степень дезацетилирования (СД) и молекулярная масса (MM) – основные характеристики хитозана, которые могут оказывать существенное влияние как на структуру материалов на его основе, так и на их свойства [4]. Хитозан нерастворим в воде, обладает высокой плотностью положительного заряда в кислых значениях pH, за счет наличия в звене молекулы протонированной аминогруппы, поэтому может эффективно применяться для послойной сборки тонких пленок.

С помощью атомно-силовой микроскопии было проанализировано влияние СД и ММ, на морфологию тонких пленок, сформированных на слюде. При этом, при уменьшении степени дезацетилирования, уменьшалась степень заполнения подложки, увеличивалась среднеквадратичная шероховатость и высота пленки. Молекулярная масса, в свою очередь, оказывала влияние на структуру покрытия.

Была изучена биосовместимость тонких пленок на основе хитозана с различными характеристиками путем культивирования на них фибробластоподобных клеток COS-7, при этом пролиферация клеток на хитозановых подложках отсутствовала. Таким образом, степень дезацетилирования и молекулярная масса не оказывают значительного влияния на прикрепление и рост клеток. Трудность использования чистого хитозана в качестве матрицы для культивирования клеток фибробластов может быть связана с электростатическими взаимодействиями положительно заряженных аминогрупп хитозана с клеточной поверхностью, что нарушает активность трансмембранных клеточных рецепторов. Это, в свою очередь отрицательно влияет как на адгезию клеток к поверхности, так и на их пролиферацию [5]. Нейтрализация же поверхностного заряда уменьшает данный эффект, а значит более целесообразным может стать применение хитозана и противоположно заряженного полиэлектролита в составе мультислойной пленки. При этом будет происходить нивелирование положительного заряда хитозана за счет формирования полиэлектролитного комплекса.

В качестве отрицательно заряженного полимера был использован к-каррагинан – линейный полисахарид, состоящий из остатков галактозы и обладающий отрицательным зарядом за счет наличия сульфатных групп. Каррагинан является биосовместимым, нетоксичным и широко используется в пищевой промышленности, а также может найти применение в биологии и медицине [6].

Пленки, состоящие из 5 слоев последовательно нанесенных друг на друга хитозана и каррагинана, использовали для культивирования клеток, при этом наблюдалось хорошее прикрепление, распластывание и пролиферация клеток (Рис.1А).



Рис. 1 А – Культивирование фибробластов на хитозан-каррагинановой пленке (окраска ядер DAPI).

Далее, была изучена возможность покрытия полимерной пленкой образца сплава на основе титана. Такие материалы используются в ортопедии для создания инженерно-медицинских конструкций и должны обладать достаточной биосовместимостью. Показано значительное улучшение адгезии остеобластоподобных клеток линии MG-63 к поверхности, модифицированной хитозан-каррагинановой пленкой (Рис. 1 Б).



Рис. 2 - Пролиферация остеобластоподобных клеток на титановой подложке.

Таким образом, в ходе работы была изучена биосовместимость одно- и мультислойных пленок на основе хитозана. Показана принципиальная возможность модификации подложки для улучшения адгезии фибробласто- и остеобластоподобных клеток с помощью пленок из хитозана и каррагинана. Такие материалы могут найти применение в ортопедии, для улучшения функциональных характеристик металлических имплантатов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-14-00046).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. S. Schweizer, T. Schuster, M. Junginger, G. Siekmeyer, A. Taubert Surface modification of nickel-titanium alloy and titanium surfaces via a polyelectrolyte multilayer/calcium phosphate hybrid coating / Macromol. Mater. Eng. (2010) 295, 535–543.
- 2. L. Zhang, TJ. Webster Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration / Nano Today (2009) 4, 66–80.
- 3. I. Degasne et al. Effects of Roughness, Fibronectin and Vitronectin on Attachment, Spreading, and Proliferation of Human Osteoblast-Like Cells (Saos-2) on Titanium Surfaces / Calcif Tissue Int (1999) 64, 499–507.
- 4. R.A. Cunha et al. The molecular structure and conformational dynamics of chitosan polymers: an integrated perspective from experiments and computational simulations / The Complex World of Polysaccharides / Ed. by Desiree Nedra Karunaratne. Rijeka (2012) 229-56.
- 5. O. A. Romanova, T. E. Grigor'ev, et al. Chitosan as a modifying component of artificial scaffold for human skin tissue engineering / Cell Technologies in Biology and Medicine (2015), 2, 557 566.
- 6. A.C. Pinheiro et al. K-carrageenan/chitosan nanolayered coating for controlled release of a model bioactive compound / Innovative Food Science and Emerging Technologies (2012) 16, 227–232.

ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫЕ МИНЕРАЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ PERSONALIZED MINERAL-POLYMER MATRIXE FOR TISSUE ENGINEERING

Зобков Ю.В. ¹, Миронов А.В. ², Федотов А.Ю. ¹, Попов В.К. ², Смирнов И.В. ¹, Комлев В.С. ^{1,2}

Zobkov Yu. V.¹, Mironov A. V.², Fedotov A. Yu.¹, Popov V. K.², Smirnov I. V.¹, Komlev V. S.¹²

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: zyv13@mail.ru.

2 - Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

АННОТАЦИЯ

Целью работы было исследование характера взаимодействия между минеральной (фосфаты кальция) и полимерной (альгинат натрия) составляющими композиционного матрикса (КМ). Для формирования КМ использовали метод трехмерной печати суспензиями с их последующим отверждением. Печать проводили на экспериментальном 3D принтере, разработанном и изготовленном во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

The aim of the work was to study the nature of the interaction between the mineral (calcium phosphates) and the polymer (sodium alginate) constituents of the composite matrix (CM). To form CM, the method of threedimensional editions is used with their subsequent curing. The printing was carried out on an experimental 3D printer developed and manufactured at the Russian Academy of Sciences' Crystallography and Photonics.

Одной из важнейших проблем и актуальных задач практической стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии является создание индивидуальных биомедицинских изделий, предназначенных для восстановления функций и регенерации утраченных тканей[1,2]. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы, является развитие аддитивного производства (в частности, технологии трехмерной печати), обеспечивающего персонализацию материалов [3,4].

Общим для всех процессов, лежащих в основе технологий трехмерной печати, является принцип аддитивности, предполагающий воссоздание формы требуемого объекта путём его послойного наращивания по координатам, строго заданным трехмерной компьютерной моделью. В представленной работе была проведена разработка и исследование композиционных материалов для технологии струйного 3D принтера.

Для формирования КМ матриксов использовали метод 3D печати суспензиями биополимеров на охлаждаемую подложку с температурой -80 °C. Исследования проводили на экспериментальном 3D принтере, разработанном и изготовленном во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Жидкий связующий компонент («чернила») готовили на основе 2 %-ного водного раствора альгината натрия. К раствору альгината натрия добавляли 1 М водных растворов дигидроортофосфата аммония, который служил источником фосфатных групп в этой системе. Полученная суспензия помещалась в картридж 3D принтера. Напечатанные матриксы высушивали в сублимационной камере, а затем помещали в отверждающий 10 %-ый водный раствор нитрата кальция, который фиксировал структуру 3D образцов за счёт сшивки полимера, а также являлся источником кальция. В процессе сшивки в полимерном каркасе происходило образование кальцийфосфатных фаз. Полученные матриксы отмывали от побочных продуктов реакции в дистиллированной воде. Далее производилась химическая модификация поверхности КМ в 1.5 М растворе ацетата натрия при температуре 35 °C в течение 7 суток.

Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп Tescan Vega II) и рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометр Shimadzu XRD-6000 с CuKa излучением).

При химической обработке композиционных материалов (КМ) в растворе ацетата натрия происходит

перекристаллизация ДКФД в аморфный фосфат кальция (ФК). Через 5 часов выдержки его содержание падает до 10 % от исходного. Полное превращение ДКФД в аморфный ФК зафиксировано через 10 часов выдержки. Дальнейшая выдержка в растворе приводит к образованию ОКФ с последовательным увеличением его содержания. Таким образом, очевидно при выдержке в растворе ацетата натрия происходит перекристаллизация частиц ДКФД в ОКФ (рис. 1). Интенсивность пиков, соответствующих аморфной и нанокристаллической фазам, с увеличением времени выдержки практически остается неизменной, что свидетельствует о стабильности их количества в КМ.



Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – до химической модификации, 2 – после 96 часов выдержки.

Исследования морфологии КМ методом сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы брушита имеют пластинчатую форму с латеральными размерами от 2 до 10 мкм (рис. 2 а). Морфология КМ существенно изменяется после выдержки в растворе ацетата натрия, что совпадает с образованием частиц ОКФ в виде пластин, происходящему по всей поверхности пористого матрикса (рис. 2 б-е). С увеличением времени выдержки возрастают плотность частиц и их размеры. После трехсуточной выдержки латеральный размер пластинчатых частиц достигает 4 мкм, толщина – 0,5 мкм.



Рис. 2. Микроизображения морфологии КМ: а – исходный, б - е 5, 10, 24, 48 и 96 часов выдержки в растворе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, S. M. Barinov. Investigation of physicochemical and biological properties of composite matrices in a alginate-calcium phosphate system intended for use in prototyping technologies during replacement of bone // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.
- 2. A. A. Egorov, A. Yu. Fedotov, A. V. Mironov, V. S. Komlev, V. K. Popov, Yu. V. Zobkov 3D printing of mineralpolymer bone substitutes based on sodium alginate and calcium phosphate // Beilstein J Nanotechnol., 2016, Vol. 7, pp.1794–1799.
- N. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // Regenerative Medicine, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.
- 4. A. Yu. Fedotov, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, V. K. Popov, S. M. Barinov, V. S. Komlev 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering // Inorg. Mater. Appl. Res., 2016, Vol. 7, pp. 240.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-29-11722 офи_м).

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ДВУХСТАДИЙНОГО СПОСОБА ПОВЕРХНОСТНОЙ АНТИМИКРОБНОЙ МОДИФИКАЦИИ ОТВЕРЖДЕННОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА СУБМИКРОННЫМИ ЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ НУЖД

THE STUDY OF NOVEL TWO - STEP APPROACH OF ANTIMICROBIAL SURFACE MODIFICATION OF POLYDIMETHYLSILOXANE UTILIZED FOR MEDICAL PURPOSES

Касаткин И.А.¹, Якушева Д.Э.¹, Кисельков Д.М.¹, Лысенко С.Н.¹, Миронова А.А.²

Kasatkin I.A.¹, Yakusheva D.E.¹, Kiselkov D.M.¹, Lysenko S.N.¹, Mironova A.A.²

1 - РФ, филиал ФГБУН ПФИЦ Уральского отделения Российской академии наук «ИТХ УрО РАН»

2 – РФ, Пермский государственный национальный исследовательский университет

E – MAIL: ambersofdawn@gmail.com

В настоящем исследовании представлен простой двухстадийный способ поверхностной антимикробной модификации отвержденного полидиметилсилоксана (ПДМС) субмикронными частицами оксида цинка, заключающийся в предварительной частичной химической деполимеризации поверхности полимера с последующим нанесением частиц ZnO видоизмененным методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), завершающимся реполимеризацией поверхности ПДМС. Методом НПВО ИК – спектроскопии показано, что при использовании описанного способа поверхностной модификации химический состав поверхности ПДМС практически не претерпевает изменений. Методами сканирующей электронной микроскопии, ренгенодифракционного анализа и спектроскопии комбинационного светорассеяния установлено, что поверхность модифицированных образцов представлена равномерно распределенными частицами ZnO в диапазоне размеров от ~ 500 до ~ 1800 нм. Результаты дисперсионного анализа, выполненного по микрофотографиям исследуемых образцов, выявили, что влияние параметров нанесения частиц ZnO видоизмененным методом XOГФ на морфологию поверхности модифицированных образцов ПДМС положительно коррелирует с генеральными закономерностями нанесения покрытий с помощью традиционно используемого оборудования для XOГФ.

The current study reveals facile two – step approach of polydimethylsiloxane (PDMS) antimicrobial surface

modification by submicron zinc oxide particles comprising preliminary partial chemical depolymerization of a polymer with further ZnO deposition via modified chemical vapor deposition method (CVD) resulting in PDMS surface repolymerization. The results of ATR IR spectroscopy revealed practically no alterations of chemical constitution of PDMS which was treated in accordance with the aforementioned method of surface modification. Surface examination via SEM, XRD analysis and RAMAN spectroscopy uncovered that the morphology of modified PDMS surface is presented by uniformly deposited submicron particles having an average size from ~ 500 to ~ 1800 nm. The results of SEM dispersion analysis of modified PDMS surface showed that the influence of deposition parameters of the proposed modified CVD method correlate with the general tendencies of a coating process using traditional CVD approach.

Согласно данным ВОЗ, в учреждениях здравоохранения развитых стран количество ежегодно фиксируемых вторичных госпитальных (нозокомиальных) инфекций достигает 1.7 млн. случаев (~ 4,5 из 100 обращений в медицинские учреждения), среди которых около 100 000 случаев заканчиваются фатальным исходом[1 - 3]. Угроза вторичного заражения пациентов, а также персонала медучреждений является также фактором колоссальных финансовых убытков: так, ежегодный ущерб от нозокомиальных инфекций в США составляет приблизительно 4,5 млрд. долларов[4] при бюджете здравоохранения 5 – 10 млрд. долларов[5]. По этим причинам одной из наиболее перспективных стратегий снижения темпов возникновения госпитальных инфекций является модификация поверхностей полимерных медицинских изделий для предания последним выраженных антимикробных свойств[6].

Среди антимикробных агентов, предложенных в рамках генеральных стратегий антимикробной модификации поверхности медицинских полимеров, перспективными являются металлические и металооксидные субмикронные и наноразмерные частицы в виду их способности угнетать жизнедеятельность микроорганизмов посредством одновременно нескольких механизмов[7]. Использование для вышеупомянутых целей частиц оксида цинка (ZnO), в свою очередь, выглядит многообещающим вариантом по причине его широкой доступности, низкой себестоимости, экологической и гигиенической безопасности. Важным в этом смысле свойством ZnO является его выраженная антимикробная активность, проявляющаяся в широком диапазоне линейных размеров частиц оксида цинка [8].

Поскольку отвержденные эластомеры, такие, как полидиметилсилоксан (ПДМС) являются мало восприимчивыми к физико – химическому воздействию материалами, был предложен нетривиальный путь осуществления поверхностной модификации ПДМС, заключающийся в следующем: образцы ПДМС в начале подвергаются воздействию смеси концентрированных H₂O₂/H₂SO₄ для повышения гидрофильности поверхности ПДМС, после чего образцы погружаются в водно – спиртовой раствор КОН для частичной деполимеризации поверхности с образованием на поверхности низковязкого олигомера НО – ПДМС–ОН (стадия активации поверхности), после чего обработанные по вышеописанной методике образцы помещали в контактный термостатируемый аппарат экспериментальной установки химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), в котором проводилось получение и нанесение частиц ZnO из металлоорганического прекурсора на активированную поверхность ПДМС (стадия получения ZnO/ПДМС).

Поверхность полученных образцов модифицированного полидиметилсилоксана (ZnO/ПДМС) исследовалась методами ИК НПВО спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа, а также спектроскопией комбинационного светорассеяния. Исследование влияние концентрации раствора – прекурсора ZnO, а также скорости газа – носителя (V(t)) на морфологию поверхности ZnO/ПДМС выполнялось на основе дисперсионного анализа по микрофотографиям, выполненным в программе ImageJ. Оценивали распределение частиц по средним размерам, рассчитанным из значений максимального и минимального диаметров Фере, площадь покрытия частицами поверхности ПДМС, среднее расстояние между частицами. Полидисперсность наносимых частиц оценивали по коэффициенту

вариации средних размеров частиц, вычисляемому по известной формуле. Для каждого изображения дисперсионный анализ проводили по 4 произвольно выбранным полям зрения.

Анализ полученных спектров позволяет заключить, что в целом поверхность ПДМС до и после стадии активации поверхности не претерпела химических изменений: в спектрах образцов как ПДМС, так и образовавшегося на его поверхности низковязкого олигомера, наблюдаются идентичные пики поглощения в областях 789 – 796 см⁻¹,1020 – 1074 см⁻¹, 1256 – 1289 см⁻¹ и 2950 – 2960 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей Si – C в Si – CH₃,Si – O – Si полимерной цепи, деформационным колебаниям CH₃в Si – CH₃ и асимметрическому колебанию CH₃ в Si – CH₃. Однако, в отличие от ИК НПВО спектров необработанной поверхности ПДМС, в ИК НПВО спектрах поверхности ПДМС, прошедшего стадию активации поверхности, наблюдается широкий пик поглощения в области 3000 – 3500 см⁻¹, соответствующий максимуму поглощения гидроксильной группы. Полученные результаты свидетельствуют об образовании слоя HO – ПДМС – OH на поверхности образцов ПДМС после обработки растворами H₂SO₄/H₂O₂ и КOH.

Исследование модифицированных образцов методом КР – спектроскопии подтвердили наличие частиц ZnO на поверхности ПДМС благодаря наличию в спектре максимума колебания 437 см⁻¹. Рентгенодифракционный анализ модифицированных образцов позволил установить, что нанесенные частицы ZnO обладают гексагональной кристаллической решеткой со следующими параметрами: a = b = 3,23 Å, c = 5,19 Å, объем решетки = 47.04 Å³, плотность = 5,68 г/см³.

Дисперсионный анализ по микрофотографиям модифицированных частицами оксида цинка образцов ПДМС позволил установить, что поверхность исследуемых образцов представлена равномерно нанесенными частицами ZnO в диапазоне размеров от ~ 500 нм до ~ 1800 нм. Среднее расстояние между соседними частицами ZnO не превышало 3,190±1,421 мкм. Также было отмечено, что с уменьшением концентрации раствора – прекурсора ZnO происходит уменьшение модальных значений распределения частиц по размерам. Изучения влияния объемной скорости газа – носителя на морфологию поверхности модифицированных образцов ПДМС позволил установить следующее: с возрастанием величины V(t) происходит снижение коэффициента вариации линейных размеров: так, при увеличении объемной скорости газа – носителя с 200 до 500 см³ наблюдалось снижение коэффициента вариации линейных размеров частиц с 65% до 45,3%. Полученные данные свидетельствуют о том, что закономерности изменения морфологии поверхности от параметров нанесения, установленные при использовании модифицированного метода ХОГФ, положительно коррелируют с вышеупомянутыми закономерностями, наблюдаемыми при использовании традиционно используемого оборудования для ХОГФ.

Таким образом, установлено, что предлагаемый способ поверхностной модификации отвержденного полидиметилсилоксана позволяет получить равномерное металлооксидное покрытие, чьи свойства могут быть подобраны под конкретную задачу, без существенных изменений свойств полимера – матрицы. Учитывая особенности наносимых субмикронных металлооксидных частиц, описанный в настоящей работе подход может быть использован как для изготовления, так и для модификации готовых медицинских изделий из полидиметилсилоксана с целью предания последним выраженных антимикробных свойств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-43-590904 р а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- KLEVENS, R. M. ET AL. ESTIMATING INFECTIONS AND IN DEATHS HOSPITALS. *PUBLIC HEALTH REP.* 122, 160– 166 (2015).
- KUNG, H.-C., HOYERT, D. L., XU, J. & MURPHY, S. L. DEATHS: FINAL DATA FOR 2005. NATL. VITAL STAT. REP. 56, 1–120 (2008).
- CHOPRA, I. ET AL. TREATMENT OF HEALTH-CARE-ASSOCIATED INFECTIONS CAUSED BY GRAM-NEGATIVE BACTERIA: A CONSENSUS STATEMENT. *LANCET INFECT. DIS.* 8, 133–139 (2008).
- 4. REED, D. & KEMMERLY, S. A. INFECTION CONTROL AND PREVENTION: A REVIEW OF HOSPITAL-ACQUIRED

INFECTIONS AND THE ECONOMIC IMPLICATIONS. *OCHSNER J.* 9, 27–31 (2009).

- STONE, P. W., HEDBLOM, E. C., MURPHY, D. M., MILLER, S. B. & HOMAN, L. THE ECONOMIC IMPACT OF INFECTION CONTROL: MAKING THE BUSINESS CASE FOR INCREASED INFECTION CONTROL RESOURCES. *AM. J. INFECT. CONTROL* 33, 542–547 (2005).
- 6. LEE, J., RAMASAMY, M. & LEE, J. RECENT NANOTECHNOLOGY APPROACHES FOR PREVENTION AND TREATMENT OF BIOFILM- ASSOCIATED INFECTIONS ON MEDICAL DEVICES RECENT NANOTECHNOLOGY APPROACHES FOR PREVENTION AND TREATMENT OF BIOFILM-ASSOCIATED INFECTIONS ON MEDICAL DEVICES. 2016, (2016).
- 7. CAMPOCCIA, D., MONTANARO, L. & RENATA, C. BIOMATERIALS A REVIEW OF THE BIOMATERIALS TECHNOLOGIES FOR INFECTION-RESISTANT SURFACES. *BIOMATERIALS* **34**, 8533–8554 (2013).
- 8. ZHANG, L., JIANG, Y., DING, Y., POVEY, M. & YORK, D. INVESTIGATION INTO THE ANTIBACTERIAL BEHAVIOUR OF SUSPENSIONS OF ZNO NANOPARTICLES (ZNO NANOFLUIDS). *J. NANOPARTICLE RES.* **9**, 479–489 (2007).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БИОСОВМЕСТИМОГО НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА С ЭПФ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.

SCIENTIFIC RESEARCH OF CORROSION RESISTANCE OF A BIOCOMPATIBLE NANOSTRUCTURED ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECT UNDER STATIC CONDITIONS.

Колмакова А.А., Насакина Е.О., Серёгин А.В., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В.,

Каплан М.А., Леонова Ю.О., Ковалева Е.Д., Конушкин С.В., Севостьянов М.А., Симаков С.В., Колмаков А.Г.

Kolmakova A.A. Nasakina E.O., Seryogin A.V., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A.,

Leonova Yu.O., Kovaleva Ye.D., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Simakov S.V., Kolmakov A.G

Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, fairy.anastasiya@mail.ru

Аннотация. Был исследован наноструктурный нитинол до и после выдержки за длительный период времени в растворах, моделирующих физиологические жидкости. Структуру и состав определяли с помощью СЭМ, ПЭМ, Оже-спектроскопии, концентрацию металлов в растворе – с помощью АЭС с ИП. Основа материала - В2-фаза в виде волокон диаметром 30-70 нм. Шлифовка способствует образованию тонкого однородного поверхностного слоя оксида титана, утолщающегося после выдержки в растворах, повышающего коррозионную стойкость материала.

Abstract. Nanostructural nitinol was investigated before and after immersion for the long period of time in the solutions simulating physiological liquids. Structure and composition were defined by SEM, PEM, Auger spectroscopy. Concentration of metals in solution defined by the AES with ICP. The basis of a material - B2 phase in the form of fibers with a diameter of 30-70 nm. Polishing promotes formation of a thin uniform titanium oxide surface layer, which is thickening after immersion in solutions, increasing corrosion resistance of material.

Введение.

Никелид титана обладает механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей (сверхэластичность, закон запаздывания) и эффектом памяти формы, а следовательно, является идеально подходящим материалом для производства самораскрывающихся медицинских имплантатов типа «стент», которые имплантируются в человеческий организм для устранения непроходимости или сужения участков дыхательной, пищеварительной, выделительной и сердечно-сосудистой систем и восстановления нормальной циркуляции физиологических потоков без полостного хирургического вмешательства [1-3]. Поскольку в

живом организме присутствуют среды самой различной кислотности и состава, крайне важны изучение и учет его коррозионной стойкости [4-5].

Целью данной работы было исследовать состав, структуру и коррозионную стойкость поликристаллического нитинола с наноразмерными зернами до и после выдержки в растворах, моделирующих кислотность и/или состав физиологических жидкостей, в статических условиях за длительный период времени.

Материалы и методики исследований.

Исследовали проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti.

С целью определения эффекта механической обработки поверхности на коррозионные свойства проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой Гои до зеркальной поверхности. Для конечной стабилизации В2 фазы никелида титана и придания формы проволоки в исходном состоянии подвергали отжигу при 450°С в течение 15 минут на воздухе. Диаметр проволоки не менялся.

Для исследования микроструктуры проволок проводили предварительное травление поверхности в смеси следующего состава: (1мл HF + 2мл HNO3 + 47 мл H2O) в течение 2–3 минут Структуру, химический и фазовый состав и морфологию поверхности исследовали с помощью рентгено-фазового анализа, ПЭМ, СЭМ и Оже-спектроскопии.

Коррозионную стойкость материала испытывали в статических условиях методом погружения в растворы различной кислотности, т.к. в человеческом организме pH меняется почти от 1 до 9. Определяли величину выхода ионов металлов в раствор с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты

Выход никеля из исследованного наноструктурного нитинола меньше по сравнению с микроструктурным нитинолом в растворе с любой кислотностью. Механическая обработка позволяет увеличить его коррозионную стойкость еще в 2–3 раза. Термическая обработка уменьшает коррозионную стойкость материала. Наноструктурность, возможно, служит причиной наличия в растворе ионов титана. Наибольшая концентрация металлов наблюдается в самом кислом растворе, меньшая в физрастворе, в щелочной среде растворения не происходит.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-33-70006 «мол_а_мос» и 14-29-10208 «офи_м».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. № 4 (72). С. 42-45.
- 2. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол хитозан» // Материаловедение, 2014.
 № 3. С. 34 37
- 4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.

 Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. -№9.-C.19-33.

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩЕЙ БИОКЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ ТРЁХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ ОСТЕОРЕГЕНЕРАТИВНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

PHASE TRANSFORMATIONS OF REACTION-SOLID BIO-CERAMICS IN THE PROCESS OF THE THREE-DIMENSIONAL PRINTING OF OSTOREEGENERATIVE STRUCTURES

Комлев В.С. ^{1,2*}, Мариянац А.О.¹, Миронов А.В. ^{1**}, Миронова О.А. ¹, Попов В.К. ¹,

Федотов А.Ю. ^{1,2}, Смирнов И.В. ^{1,2}, Рау Дж. ³

Komlev V.S.^{12*}, Mariyanac A.O.¹, Mironov A.V.^{1**}, Mironova O.A.¹, Popov V.K.¹,

Fedotov A.Yu.¹², Smirnov I.V.¹², Rau J.³

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

2 - Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

3 - НСИ Институт структуры материи, Рим, Италия

*komlev@mail.ru **scftlab@gmail.com

Актуальной задачей регенеративной медицины является создание тканеинженерных конструкций. Одним из перспективных материалов для создания остеорегенеративных конструкций является биокерамика на основе фосфатов кальция. В настоящей работе изучались фазовые и структурные трансформации в системе трикальцийфосфат (ТКФ) – раствор соли ортофосфорной кислоты (СОК) в процессе трехмерной (3D) струйной печати. С помощью современных методов изучена структура и фазовый состав полученных образцов в зависимости от условий их печати. Также установлена и изучена последовательность трансформации кальцийфосфатных фаз в процессе трёхмерной печати.

The actual challenge of regenerative medicine is the creation of tissue engineering constructs. One of the promising materials for creating osteoregenerative structures is bioceramics based on calcium phosphate. Phase and structural transformations in the tricalcium phosphate (TCP) – orthophosphates solution (OPS) system in the process of three-dimensional printing were investigated in present work. The structure and phase composition of the samples depending on printing conditions were studied via X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray diffraction. In addition, a sequence of transformation of calcium phosphate phases during the process of three-dimensional printing was established.

Исследования фазовых и структурных трансформаций в процессе трёхмерной струйной печати проводились на разработанном нами ранее, экспериментальном 3D принтере с термоэлектрическими микросоплами (Рис.1). В качестве модельной системы для струйной печати использовался процесс химического связывания трикальцийфосфата (ТКФ) растворами солей ортофосфорной кислоты (СОК), основанный на взаимодействии одной активной фазы (ТКФ) и жидкого связующего (СОК). Экспериментально изучено влияние концентрационных соотношений компонентов в системе ТКФ - СОК на параметры микроструктуры, фазовый состав и кинетику твердения с целью реализации процесса трехмерной печати. В качестве исходного порошка использовался только один компонент – мелкодисперсный (средний размер

частиц 40-60 мкм) ТКФ (трикальцийфосфат), что избавляло от необходимости процедуры его смешивания и, как следствие, позволяло повысить гомогенность структуры конечного продукта.



Рис.1. 3D принтер для изучения процессов струйной порошковой печати. 1 – корпус установки; 2 – блок питания и управления; 3 – система позиционирования; 4 – блок термоэлектрических сопел, 5 - рабочий и загрузочный столики.

При помощи прибора Вика было изучено влияние размера частиц твердой фазы и соотношения ТКФ/СОК на время отверждения композиции. Был проведен рентгенофазовый анализ образцов, с помощью которого была установлена зависимость микроструктуры от количества СОК (Рис.2).



Рис.2. Микроструктура конечного продукта в модельной системе ТКФ-СОК с содержанием СОК - 70 (а), 55 (б) и 40 (в) % масс. при струйной трёхмерной печати.

Можно предположить, что реакция взаимодействия исходных компонентов происходит по следующей схеме: ТКФ + СОК > аморфная фаза. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлены особенности формирования микроструктуры полученных материалов. С применением уникального метода энергодисперсионной рентгеновской дифракции (ЭРД) с высокой временной разрешающей способностью и метода рентгенофазового анализа (РФА) выявлено влияние кинетики структуро- и фазообразования кальцийфосфатных фаз, формирующихся в системе ТКФ-СОК при струйной печати на механические свойства экспериментальных образов. На Рис.3 приведены (в качестве примера) изменения вида участка дифрактограмм ЭРД во времени в системе ТКФ-СОК с содержанием СОК около 40 % от общего объема.



Рис.3. Кинетика фазообразования в модельной системе (ТКФ-СОК) при струйной трёхмерной печати в течение 120 часов.

Установлено, что процесс 3D струйной печати сопровождается трансформацией ТКФ в

дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) (данные согласуются с РФА), с последующим преобразованием последнего в гидроксиапатит (ГА). Кинетика фазообразования ДКФД обусловлена дальнейшим переходом его в апатитоподобную ГА фазу. Прочность напечатанных образцов увеличивается в течение первых двух суток, достигая через 120 часов максимального значения около 2 МПа. На основании физико-механических испытаний ТКФ матриксов, было показано, что микроструктура образцов хорошо коррелирует с их прочностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 15-13-00108.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА ТІ-NB-TA ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ «СТЕНТ» PRODUCTION OF TI-NB-TA ALLOY WIRE FOR MEDICAL PRODUCTS "STENT"

Конушкин С.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Сергиенко К.В. Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Sergienko K.V. *Россия, ИМЕТ РАН, venev.55@mail.ru*

Аннотация. Отработана технология получения проволоки из сплавов системы Ti-Nb-Ta. Технология включает в себя получение слитков методом электродугового переплава в среде инертного газа, гомогенизирующий и последеформационный отжиг, прокатку, ротационную ковку и волочение.

Annotation. The technology of obtaining wire from Ti-Nb-Ta system alloys has been worked out. The technology includes obtaining ingots by electric arc remelting in an inert gas environment, homogenizing and post-deformation annealing, rolling, rotational forging and drawing.

Сплавы медицинского назначения должны отвечать требованиям биомеханической и биохимической совместимости с организмом человека. Например, материал ножек бедренных компонентов эндопротеза тазобедренного сустава должен обладать модулем Юнга 10-40 ГПа, проявлять эффект сверхупругости более 0,5 %, $\sigma_{\rm B}$ ≥ 800 МПа, $\sigma_{0,2}$ ≥ 500 МПа, δ ≥ 8%, $\sigma_{\rm C1}$ ≥ 400 МПа, содержать только биосовместимые составляющие, разрешенные к медицинскому применению, и обладать высокими антикоррозийными свойствами в средах организма.

Активно используемым материалом для медицинских имплантов (в том числе типа «стент») является никелид титана. Он обладает эффектами памяти формы и сверхупругости, что значительно повышает его биомеханическую совместимость, но он содержит канцерогенный никель, ионы которого могут попасть в организм при повреждении защитной оксидной пленки и вызвать аллергическую реакцию. Также важно, что нитинол является химическим соединением; это влечет за собой резкую зависимость его свойств от состава, который, как правило, не может быть гарантирован точнее 0,2 %.

В настоящее время ведутся работы по созданию и использованию в медицине сплавов с памятью формы на основе титана без никеля, проявляющих эффект сверхупругости. Одним из направлений по улучшению бисовместимости медицинских имплантов является создание материалов на основе твердых растворов систем Ti-Nb-Ta. Очень важно, что они состоят только из биосовместимых, разрешенных к медицинскому применению компонентов и в то же время могут проявлять эффект псевдоупругости за счет реализации обратимого мартенситного превращения с ресурсом полностью обратимой деформации около 3%.

Для отработки технологии получения проволоки для стентов было выбрано несколько составов сплава Ti-Nb-Ta: Ti-22Nb-6Ta, Ti-25Nb-25Ta, Ti-23Nb-13Ta.

Исходными материалами были йодидный титан, тантал и ниобий высокой чистоты.

Методом пятикратного электродугового переплава с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона были получены слитки данных сплавов массой 60 грамм. После выплавки слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу в течении 12 часов при температуре 900°С в вакууме 10⁻⁵ мм. рт. ст.

После гомогенизационного отжига слитки прокатывали в ручьях до размеров 10×10 мм при температуре 600°С. Далее заготовку подвергали ротационной ковке до диаметра 1,8 мм при температуре 600°С. Далее заготовку волочили до диаметра 0,28 мм при температуре 150-200°С. Фильеры подогревались до 400°С. В качестве смазки использовался аквадаг. При накоплении деформации в 50-70% заготовку подвергали последеформационному отжигу при температуре 600°С в течении 30 минут в вакууме 10⁻⁵ мм. рт. ст.

На рисунке 1 (а-г) представлена заготовка на различных этапах изготовления.



Рис.1. а – слиток после первой прокатки в калибрах; б – заготовка после прокатки в калибрах; в - пруток после ротационной ковки; г - проволока после волочения.

Таким образом, в результате была отработана технология и получена проволока из сплавов системы Ti-Nb-Ta.

Работа выполнена при поддержке гранта «УМНИК-16-10» по договору №11016ГУ/2016 от 13.02.2017. СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Жукова Ю. С., Филонов М. Р., Прокошкин С. Д. Новые биосовместимые сверхупругие титановые сплавы для изготовления медицинских имплантов // Нанотехнологии и охрана здоровья, Том IV, № 2 (11) – 2012, с. 10-15.
- Ю.С. Жукова Достоинства и перспективы наноструктурирования сплавов Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Сборник научных трудов Всероссийской научной школы для молодежи «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (4-9.10.2010, Москва, НИТУ "МИСиС"), с. 177-178.
- 3. В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В. Браиловский, М.И. Петржик, С.Д. Прокошкин, Ю.А. Пустов, М.Р. Филонов. Исследование механических и электрохимических характеристик термомеханически

обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr). Металловедение и термическая обработка металлов, 2013, № 2, с. 43-52.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ КЛЕТОЧНОЙ ИНЖЕНЕРИИ THIN-FILM MATERIALS BASED ON POLYSACCHARIDES FOR CELLULAR ENGINEERING

Куликовская В.И.1, Гилевская К.С.1, Пинчук С.В.2, Красковский А.Н.1, Матиевский К.А.2 Kulikouskaya V.I.¹, Hileuskaya K.S.¹, Pinchuk S.V.², Kraskouski A.N.¹, Matievski K.A.² *1 - Беларусь, ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», kulikouskaya@gmail.com 2 - Беларусь, ГНУ «Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси»*

Методом послойного осаждения получены полисахарид-содержащие мультислойные пленки и установлена взаимосвязь между их физико-химическими характеристиками и адгезией на них мезенхимальных стволовых клеток. Показано, что мезенхимальные стволовые клетки эффективно адгезируют на вязкоэластичных бездефектных ультратонких мультислойных хитозан-содержащих пленках и формируют на их поверхности монослойную культуру фибробластоподобных клеток с высокой жизнеспособностью. Установлено, что вязкоэластичные свойства мультислойных пленок являются ключевым фактором, влияющим на адгезию на них мезенхимальных стволовых клеток.

Polysaccharide based multilayer films have been obtained using layer-by-layer technique and the relationship between theirs physico-chemical characteristics and adhesion of mesenchymal stem cells on them has been determined. It has been shown that the mesenchymal stem cells adhere effectively to defect-free ultrathin multilayer viscoelastic chitosan-containing films and formed on their surface a monolayer culture of fibroblast-like cells with high viability. It has been found that viscoelastic properties of multilayered films are the key factor affecting on the adhesion of mesenchymal stem cells on them.

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений регенеративной медицины является создание клеточных препаратов в виде тканеинженерных конструкций, представляющих собой стволовые клетки, закрепленные на матрицах-носителях. В составе таких композитов стволовые клетки, с одной стороны, лучше делятся и, с другой, – более активно выполняют свойственную им паракринную функцию. Кроме того, введенные в организм в составе тканеинженерной конструкции стволовые клетки менее подвержены миграции, обеспечивая этим усиление терапевтического действия в месте приложения вследствие пролонгированного влияния на прилегающие ткани. Основные требования, предъявляемые скаффолдам: наличие адгезивной поверхности, способствующей пролиферации и дифференцировке клеток; биосовместимость и отсутствие иммунологического отторжения; нетоксичность; биодеградация, скорость которой соответствовала бы росту собственной ткани и др. К сожалению, на многих полимерных поверхностях количество зафиксированных стволовых клеток является единичным, что недостаточно для их использования в составе биоинженерных конструкций. Для увеличения количества адгезированных стволовых клеток поверхность полимерных скаффолдов может быть модифицирована ультратонкими пленками на основе полисахаридов.

В качестве биосовместимых носителей мезенхимальных стволовых клеток (МСК) использовали мультислойные пленки, полученные методом послойного осаждения (LbL-assembly) путем чередующейся адсорбции поликатионов (хитозан (Хит), полиэтиленимин (ПЭИ)) и полианионов (пектин цитрусовый (Пект), сульфатированный декстран (Декст), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)). Пленки стерилизовали 3%-ным H₂O₂ или 70%-ным C₂H₅OH. Для изучения адгезии МСК на пленках использовали клетки 2-3 пассажей. Анализ иммунофенотипа МСК показал, что клетки культуры экспрессируют маркеры CD90 (> 95%), CD105 (> 99%), CD29 (> 85%) и CD 44 (> 95%), типичные для МСК, в то время как экспрессия маркеров гемопоэтических клеток была незначительна: CD34 (< 3%), CD45 (< 2%). Микроскопию МСК в режиме флуоресценции после культивирования клеток на пленках проводили на инвертированном микроскопе Olympus IX71.

Известно, что эффективность адгезии и функционирование животных клеток на полиэлектролитных мультислойных пленках зависят от толщины, вязкоэластичности, смачиваемости, шероховатости и заряда поверхности последних. Для использования в качестве носителей МСК получены четырех бислойные пленки, содержащие в качестве поликатиона хитозан или полиэтиленимин, а в качестве полианиона – пектин цитрусовый, сульфатированный декстран или карбоксиметилцеллюлозу: (Хит/Декст)4, (Хит/Пект)4, (Хит/КМЦ)4, (ПЭИ/Декст)4, (ПЭИ/Пект)4, (ПЭИ/КМЦ)4, (Хит/Декст)4/Хит, (Хит/Пект)4/Хит, (Хит/КМЦ)4/Хит, (ПЭИ/Декст)4/ПЭИ, (ПЭИ/Пект)4/ПЭИ, (ПЭИ/КМЦ)4/ПЭИ. В зависимости от состава сформированные мультислои имеют толщину от 8,5 до 396,3 нм (табл.).

	(Хит/Пект) ₄	(Хит/Декст) ₄	(Хит/КМЦ) ₄	(ПЭИ/Пект) ₄	(ПЭИ/Декст) ₄	(ПЭИ/КМЦ)4
h, <u>нм</u>	32,1±1,4	8,5±1,7	18,3±0,7	396,3±62,5	26,1±2,7	78,3±12,0
<u>Rms</u> исходная, нм	2,6±0,9	1,5±0,8	1,9±0,4	19,8±9,3	9,8±0,6	4,8±1,5
Rms _{EtOH} , HM	1,8±0,4	1,7±0,9	1,3±0,4	15,3±5,0	3,3±0,4	5,9±0,5
Rms _{H2O2} , HM	2,0±1,2	1,2±0,7	1,1±0,2	17,4±5,2	3,5±1,0	6,7±5,0
Rms p.cp, HM	2,5±0,4	3,1±0,3	3,9±0,8	15,7±3,9	11,6±1,0	2,1±0,3

Таблица. Характеристики мультислойных пленок

Примечание: Rms _{исходная}, Rms _{EtOH}, Rms _{H2O2}, Rms _{p.cp.} – шероховатость поверхности исходных пленок и пленок, выдержанных в 70% этиловом спирте (24 ч), 3% H₂O₂ (3 ч) и ростовой среде (3 суток) соответственно.



Рис. 1. АСМ-изображения пленок (Хит/Декст)₄ (а), (Хит/Пект)₄ (б), (Хит/КМЦ)₄ (в), (ПЭИ/Декст)₄ (г), (ПЭИ/Пект)₄ (д), (ПЭИ/КМЦ)₄ (е).

Установлено, что пленки на основе хитозана (рис. 1 *а-в*) вне зависимости от входящего в их состав полианиона являются гладкими и однородными (рис. 1 *г-е*): значение показателя шероховатости поверхности

(*Rms*) для них не превышает 3 нм (табл.). В тоже время, морфология ПЭИ-содержащих мультислоев зависит от используемого полианиона. Ультратонкие (26,1 нм) покрытия (ПЭИ/Декст)₄ однородны и имеют зернистую структуру (рис. 1*.*), а более толстые (78,3 нм) пленки (ПЭИ/КМЦ)₄ – рыхлую (рис. 1е). Мультислои (ПЭИ/Пект)₄ характеризуются зернистой морфологией поверхности с размерами агрегатов ~1,0÷2,0 мкм и перепадом по высоте ~75,0 нм (рис. 1*.*). Методом кварцевого микровзвешивания установлено, что мультислойные пленки, содержащие хитозан, проявляют более выраженные вязкие свойства по сравнению с покрытиями на основе ПЭИ. Эластичность пленок увеличивается в ряду (Хит/КМЦ)₄ < (Хит/Пект)₄ < (Хит/Декст)₄ < (ПЭИ/КМЦ)₄. Установлено, что все сформированные покрытия устойчивы к действию стерилизующих растворов (табл.).

Согласно данным оптической микроскопии на хитозан-содержащих пленках вне зависимости от того, верхний слой представлен поликатионом или полианионом, через 3 суток после нанесения образуется монослойная культура МСК. В зависимости от типа полианионного компонента ПЭИ-содержащих пленок, МСК к ним либо не прикрепляются ((ПЭИ/Пект)₄), либо прикрепляются, но не распластываются ((ПЭИ/КМЦ)₄). В случае (ПЭИ/Декст)₄ регистрируются отдельные (до 2-3%) неполноценно распластанные клетки. В тоже время на покрытиях, в которых верхний слой образован поликатионом ((ПЭИ/Декст)₄/ПЭИ, (ПЭИ/КМЦ)₄/ПЭИ и (ПЭИ/Пект)₄/ПЭИ), визуализируются отдельные колонии прикрепленных клеток, которые хоть и имеют фибробластоподобную форму, но характеризуются более узкими отростками и меньшим размером по сравнению с контролем. Кроме этого на этих пленках в культурах МСК присутствует много мелких, округлых клеток.

Установлено, что МСК, культивированные на пленках (Хит/КМЦ)₄, (Хит/Пект)₄, (Хит/Декст)₄, (Хит/КМЦ)₄/Хит, (Хит/Пект)₄/Хит и (Хит/Декст)₄/Хит, являются жизнеспособными (содержание некротических клеток <5%). На пленках (ПЭИ/Декст)₄/ПЭИ, (ПЭИ/КМЦ)₄/ПЭИ и (ПЭИ/Пект)₄/ПЭИ количество жизнеспособных клеток <20%. На (ПЭИ/КМЦ)₄ и (ПЭИ/Декст)₄ регистрируется наличие преимущественно некротических клеток, при этом их полного лизиса не происходит и культура представлена МСК, находящимися в основном в состоянии некроза (60-80%). В тоже время показано, что на десяти бислойных пленках (ПЭИ/пектин)₁₀/ПЭИ, которые как и хитозан-содержащие являются вязкоэластичными, МСК формируют монослойную культуру фибробластоподобных клеток с высокой жизнеспособностью (рис. 2).



Рис. 2. Флуоресцентные микрофотографии (а, б – зеленая и в, г – красная области) МСК после 3 суток культивирования на (ПЭИ/пектин)₄/ПЭИ (а, в) и (ПЭИ/пектин)₁₀/ПЭИ (б, г)

Таким образом, МСК эффективно адгезируют на вязкоэластичных бездефектных ультратонких хитозан-

содержащих пленках и формируют на них монослойную культуру фибробластоподобных клеток с высокой жизнеспособностью. К эластичным пленкам на основе ПЭИ МСК обладают крайне низкими адгезионными свойствами: визуализируются лишь отдельные жизнеспособные клетки и большое количество некротических клеток. В тоже время на десяти бислойных вязкоэластичных ПЭИ-содержащих пленках МСК эффективно адгезируют и находятся в жизнеспособном состоянии.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПАСТ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ДЛЯ МАЛОИНВАЗИВНОЙ ХИРУРГИИ КОСТНОЙ ТКАНИ BIOCOMPATIBILITY RESEARCH OF NANO-HYDROXYAPATITE BASED PASTE FOR LESS INVASIVE SURGERY OF BONE

TISSUE

Минайчев В.В^{1,3}, Меньших К.А.^{1,2}, Сенотов А.С.^{1,4}, Кирсанова П.О.¹, Звягина А.И.^{1,3}, Фадеева И.С.^{1,3,4}, Телешев А.Т.⁵, Акатов В.С.^{1,3,4}

Minaychev V.V.¹³, Menshikh K.A.¹², Senotov A. S.¹⁴, Kirsanova P. O.¹, Zvyagina A. I.¹³, Fadeeva I.S.¹³⁴, Teleshev A. T.⁵, Akatov V.S.¹³⁴ *1 - ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, г. Пущино;*

2 - ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», г. Москва;

3 - ФГБОУ ВО Пущинский государственный естественно-научный институт, г. Пущино;

4 - ООО НПК «Рецептор», г. Пущино;

5 - ФГБУН ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва vminaychev@qmail.com, kamenshikh@qmail.com

Одна из самых актуальных задач в современной реконструктивной хирургии – создание материала, способного инициировать неоостеогенез и регенерацию (аугментацию) костной ткани в условиях малоинвазивного хирургического вмешательства. Наиболее широко используемыми материалами являются пасты и гидрогели на основе кальций-фосфатных соединений и гидроксиапатита (ГАп). В работе представлены результаты исследования биосовместимости паст на основе наноразмерного ГАп в условиях in vitro и in vivo. Полученные результаты ставят под сомнение возможность использования в качестве остеокондуктивного материала чистой нанопасты, однако остается открытым вопрос ее насыщения остеокондукторами, остеоиндукторами и индукторами неоваскуляризации, а также выявление оптимальной дозы ГАп в составе остеопластических материалов.

One of the most topical problems in the current reconstructive surgery is the creation of a material able to initiate neoosteogenesis and bone regeneration (augmentation) in terms of less invasive surgical intervention. The most popular materials are pastes and hydrogels based on calcium phosphate compounds and hydroxyapatite (HAp). The results of a study of the biocompatibility of pastes based on nanosized HAp in vitro and in vivo conditions are presented in the article. The obtained results bring into question the possibility of using pure nanopaste as an osteoconductive material but the question of its saturation with osteoconductors, osteoinductors and inductors of neovascularization as well as the detection of the optimal dose of HAp in the composition of osteoplastic materials remains open.

В современной реконструктивной хирургии костной ткани используются различные остеопластические материалы на основе кальцийфосфатных соединений (КФС). На сегодняшний день особенно актуальной является задача создания материалов на основе КФС, предназначенных для аугментации костной ткани в условиях малоинвазивного хирургического вмешательства, в форме паст, гидрогелей и т.д. Несомненными преимуществами таких материалов является сокращение времени хирургических операций, минимизация

травмирования и послеоперационной боли, что позволит пациентам быстрее достичь восстановления после операции. Потенциальными областями применения таких материалов является травматология, ортопедия, челюстно-лицевая и пластическая хирургия.

Одним из наиболее часто используемых КФС в реконструктивной хирургии костной ткани является гидроксиапатит (ГАп) Са₁₀(PO₄)₆(OH)₂, представляющий собой минеральный компонент костной ткани. При этом наноразмерный гидроксиапатит, характеризующийся высокой дисперсностью частиц, более схож с ГАп костной ткани.

Однако при создании искусственных материалов остаются нерешенными вопросы управления формированием их структуры. В, частности, формирование пористости и механической прочности. Так, на механическую прочность существенное влияние оказывает степень дисперсности материала. При этом синтетический ГАп, характеризующийся высокодисперсными частицами схож с апатитом костной ткани и в большей степени способствует дифференцировке клеток-предшественников в остеобласты.

Целью исследования являлась оптимизация синтеза ГАп, пригодного для замещения дефектов костной ткани и изучение его биологической совместимости.

Исследуемый гидроксиапатит синтезировался в ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН (д.х.н. Телешев А. Т. и соавт.). Синтез осуществлялся в условиях механо-акустической обработки водной реакционной смеси (NH₄)₂HPO₄ и Ca(NO₃)₂*4H₂O с помощью роторно-пульсационного аппарата по реакции:

 $6(NH_4)_2HPO_4 + 10Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 46H_2O$

Такой способ синтеза позволил формировать наноразмерные частицы ГАп со средним диаметром около 20 нм. Очистка технического ГАп от следов нитрата аммония производилась путем его термической обработки. В полученном ГАп кристаллическая фаза не являлась доминирующей в структуре, а пористость составляла примерно 75% при среднем радиусе пор 2,8×10³ нм. Было установлено, что термически обработанный наноразмерный ГАп в водной среде приобретает пастообразную форму, что обеспечивает прохождение пасты через пункционную иглу с калибровочным размером 20G и ниже.

С целью изучения биосовместимости и биоинтеграции нанопаст на основе гидроксиапатита были проведены исследования in vitro и in vivo.

Изучение нанопаст на основе гидроксиапатита (НП-ГАп) в условиях in vitro проводили с использованием эмбриональных фибробластов линии NIH/3T3. Клетки культивировали в питательной среде DMEM/F12 (Sigma-Aldrich, CШA) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Gibco, CШA), 80 мкг/мл сульфата гентамицина (Sigma-Aldrich, CШA), при 37°С, в условия 5% содержания CO₂ в воздухе. Для проведения экспериментов in vitro половину покровного стекла покрывали изучаемой пастой, вторую половину оставляли свободной в качестве контроля. Покровное стекло помещали в чашку Петри, добавляли культуральную среду и проводили посев клеток на его поверхность, в плотности 1х10⁴ клеток/см². Через 72 часа от момента посева клеток, материал делили на три части, проводили морфологический анализ адгезии и распластывания клеток, исследовали митотическую активность высеянных клеток, а также выявляли возможный цитотоксический/цитостатический эффект НП-ГАп.

При исследовании цитотоксичности производили определение количества живых и погибших клеток с помощью окрашивания клеток флуоресцентными красителями Hoecst 33342 (окрашивает живые и погибшие клетки) и йодидом пропидия (окрашивает погибшие клетки). Исследование показало отсутствие достоверного изменения числа погибших клеток при культивировании на поверхности пасты, по сравнению с контролем.

Для проведения морфологического анализа адгезии и распластывания, высеянные на поверхность экспериментальных образцов клетки фиксировали в 4% растворе нейтрального формалина (18 часов, 4°С), отмывали от излишков фиксатора и затем окрашивали флуоресцентными красителями акридиновым оранжевым и Hoechst 33342. Далее проводили конфокальную микроскопию образцов с помощью конфокального микроскопа TCS SP5 (Leica, Германия). При анализе изображений учитывались, способность клеток прикрепляться (адгезия) и распластываться на покрытой пастой поверхности. В результате анализа было установлено, что на поверхности НП-ГАп происходит адгезия клеток, однако не происходит их полноценного распластывания. Это может приводить к нарушению нормального физиологического состояния клеток и, как следствие, к подавлению их пролиферации и миграторных свойств.

Митотическая активность клеток на материале определялась с помощью флуоресцентной микроскопии, используя прижизненное окрашивание флуоресцентным ядерным красителем Hoechst 33342. Митотические клетки выявляли по распределению хроматина, характерному для профазы, метафазы, анафазы и телофазы с помощью флуоресцентного микроскопа DM 6000 (Leica, Германия). Митотическая активность клеток, культивированных на образцах паст, отсутствовала. Полученные данные показывают, что клетки на их поверхности неспособны к делению и пролиферации.

Таким образом, исследование in vitro показало, что НП-ГАп не обладает цитоксичностью, обеспечивает адгезию клеток, однако ингибирует их распластывание на своей поверхности, возможно, в силу отсутствия в своем составе внеклеточных лигандов интегриновых рецепторов. Это препятствует нормальной жизнедеятельности клеток, и является причиной отсутствия клеточной пролиферации на самом материале.

Полученные in vitro данные поставили вопрос о степени возможного остеокондуктивного потенциала данного материала в условиях in vivo. Было выполнено тестирование образцов НП-ГАп в модели гетеротопической имплантации мелким экспериментальным животным (крысам). Образцы в объеме 0.5 мл помещались в биоинертные титановые камеры с диаметром пор 50 мкм и имплантировались гетеротопически (субкутанно) крысам (Wistar, самцы, 180-200 гр., под Золетил/Ксилазиновым наркозом в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 10993-2-2009) на срок 3, 6 и 13 недель имплантации.

Было обнаружено, что на всех сроках имплантации материала не наблюдалось признаков неоколлагенеза (в том числе образования капсулы), а также резорбции НП-ГАп, вследствие чего не представлялось возможным получение гистологических срезов. Даже на сроках 13 недель имплантации в образцах наблюдалась полная остановка миграции и пролиферации клеток без каких-либо признаков биоинтеграции в организме реципиента.

Таким образом, полученные результаты ставят под сомнение возможность использования в качестве остеокондуктивного материала чистой нанопасты на основе гидроксиапатита (НП-ГАп).

Однако, несмотря на полученные in vitro и in vivo данные, остается открытым вопрос искусственного насыщения НП-ГАп различными остеоиндукторами и индукторами неоваскуляризации, обеспечивающими физиологическую аугментацию костной ткани в области дефекта, что является дальнейшими этапами в цикле работ.

Полученные данные свидетельствуют, с одной стороны, о необходимости использования кондуктивного компонента для заселения материала клетками, а с другой – ставит вопрос о необходимости изучения дозозависимого эффекта ГАп и выявления его оптимальной дозы в составе остеопластических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям.

782

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИУРЕТАНА

INFLUENCE OF ION-PLASMA TREATMENT ON STRUCTURAL AND ANTIBACTERIAL SURFACE PROPERTIES OF POLYURETHANE

И.А. Морозов¹, А.С. Мамаев², В.П. Коробов³, Л.М. Лемкина³

I.A. Morozov¹, A.S. Mamaev², V.P. Korobov³, L.M. Lemkina³

1 - Россия, г. Пермь, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ilya.morozov@gmail.com

2 - Россия, г. Екатеринбург, Институт электрофизики УрО РАН

3 - Россия, г. Пермь, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН

Исследована микроструктура поверхности эластичного полиуретана, обработанного плазменной иммерсионной имплантацией ионов N₂⁺ различной дозы облучения. Во всех случаях установлено образование на поверхности жестких складок, характеристики которых зависят от режима обработки. Исследование колоний стафилококка, выращенных на обработанных материалах, показало существенное (от 3-х до 5 раз) снижение жизнеспособности бактерий по сравнению с необработанной поверхностью. В первую очередь это связано с изменением рельефа, а также с увеличением энергии поверхности.

The surface microstructure of elastic polyurethane treated by plasma immersion N_2^+ ion implantation at different regimes has been investigated. A folded surface structure is observed in all cases. The study of staphylococcus colonies grown on these materials has demonstrated significant reduction (from 3 to 5 times) in the vitality of bacteria on treated surfaces. This is primarily related to the changes in the structure of the surface as well as to the increase of surface energy.

Введение

Широко используемыми материалами в современной медицине являются металлы, керамика и полимеры. Одним из распространенных полимеров для изготовления медицинских изделий является полиуретан (ПУ). В зависимости от состава и способа изготовления механические свойства ПУ могут меняться в широком диапазоне: от мягких эластомеров до жестких пластиков. Полиуретаны подходят для создания катетеров, кардиоимплантов, маммопротезов, межфаланговых эндопротезов и т.д.

Преимуществом плазменной иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) является то, что под действием ионов модифицированное покрытие формируется в самом материале, а четкая граница между модифицированным поверхностным слоем и исходным материалом отсутствует. Плазменная обработка изменяет химическую структуру и гидрофильность поверхности, что, в частности, существенно влияет на адсорбцию биопленок.

Материалы и методы

Полиуретановая композиция представляет собой двухкомпонентную систему – преполимер и отвердитель. В результате были получены образцы-пластины толщиной 2 мм. Модуль упругости материала – 4 МПа.

Образцы подвергались плазменной иммерсионной имплантации ионов азота N₂⁺. Для генерации плазмы в вакуумной камере применялся источник электронов с плазменным катодом на основе тлеющего разряда. На держатель подавалось импульсное (50 кГц) отрицательное напряжение смещения амплитудой 1кВ. Ионы извлекались из плазмы, генерируемой электронным пучком, и ускорялись в слое катодного падения потенциала у поверхности сетки. Набранная доза определялась временем обработки, и составила: а) 2·10¹⁵ион/см²; b) 2·10¹⁶ион/см²; c) 2·10¹⁷ион/см².

Энергию поверхности оценивали измерением контактного угла лежащей на поверхности капли воды.

Стерилизованные образцы 10x10 мм помещали в стеклянный флакон с суспензией бактерий Staphylococcus epidermidis на 48 ч при 37°C. В результате, на поверхности образцов образуются занятые бактериями области толщиной в одну клетку. Исследовали как общее количество бактерий на поверхности, так и только жизнеспособные клетки.

Для изучения свойств поверхностей использовали атомно-силовой микроскоп Dimension Icon в режиме наномеханического картирования (PeakForce QNM). В каждой точке рельефа происходит наноиндентация поверхности с частотой 2 кГц. Прибор в реальном времени обрабатывает силовые кривые взаимодействия подвода/отвода зонда и строит карты структурно-механических свойств поверхности: 1) рельеф; 2) сила адгезии; 3) глубина внедрения зонда в материал; 4) модуль упругости, вычисляемый по модели Дерягина-Мюллера-Топорова (ДМТ).

Обсуждение результатов

Измерения контактного угла α (см. таблицу) лежащей капли составили 75° для необработанной поверхности и ~70° после обработки (увеличение дозы обработки не повлияло на изменение смачиваемости). Уменьшение контактного угла свидетельствует об увеличении поверхностной энергии.

Рельеф поверхности необработанного полиуретана и обработанных поверхностей показан на рис. 1. Здесь и далее в левом углу изображений (рис. 1) под горизонтальным отрезком дана его длина.



Рис. 1. АСМ-изображения рельефа: (а) – необработанный полиуретан; (b) – 2·10¹⁵ион/см²; (с) – 2·10¹⁶ион/см²; (d) – 2·10¹⁷ион/см².

В результате обработки на поверхности образцов появляются области со складчатой структурой (выделены контурами на рис. 1, b-d), а также трещины (показаны на рис. 1b стрелками). С увеличением дозы ионов трещины исчезают (рис. 1c), и складками покрывается вся поверхность. Кроме этого, появляются единичные жесткие «включения» размерами 20...60 нм, а также кластеры «включений» (показаны на рис. 1d стрелками) размерами 300...600 нм.

Доля материала в складках ϕ_{m} (см. таблицу, отношение площади контуров к общей площади изображения) возрастает с дозой обработки с 31% (2·10¹⁵ион/см²) до 51% (2·10¹⁷ион/см²). Исследования показали, что периметр *P* и площадь *A* контуров складок связаны фрактальной зависимостью: $P \sim A^{Dp/2}$. Фрактальная размерность D_{ρ} (см. таблицу) возрастает со временем обработки, т.е. структура складок становится более извилистой.

На рисунке 2 представлены примеры оптического и АСМ-изображения клеток стафилококка на поверхности материала, обработанного ПИИ 2·10¹⁷ион/см².



Рис. 2. Оптическое (а) и АСМ (b) изображения бактерий на обработанной поверхности 2·10¹⁷ ион/см².

Результаты показали, что адгезия бактерий к исследуемым поверхностям зависит от дозы обработки. Доля площади, занятой клетками, β_{all} и количество жизнеспособных клеток β_{liv} , представлены в таблице. Величины резко уменьшаются при переходе от необработанного ПУ к материалу с минимальным временем ПИИ-обработки.

Обработка	α , °	φ _w , %	$D_{ ho}$	β _{all} , %	β_{liv}
Необр.	75	0	-	62 ± 3.7	1.45 ± 0.15
2.10 ¹⁵ ион/см ²	70	31	1.47	27± 3	0.86 ± 0.07
2.10 ¹⁶ ион/см ²	70	40	1.57	15± 1.5	0.81 ± 0.02
2.10 ¹⁷ ион/см ²	70	51	1.62	13 ± 2.5	0.30 ± 0.03

Таблица. Структурные и антибактериальные свойства поверхностей.

Полученные нами результаты имеют корреляцию как со структурой поверхности (шероховатость, фрактальные свойства и доля складок), так и с энергией поверхности. По сравнению с необработанным полиуретаном, угол смачивания практически не изменяется, поэтому, основным фактором, первоначально снизившим количество жизнеспособных клеток, является изменение энергии. Дальнейшее снижение клеток можно объяснить с точки зрения развития складчатой структуры. Еще одним объяснением является образование на материале жестких бугорков (см. рис. 1b, с), дополнительно препятствующих закреплению бактерий на поверхности.

Заключение

Исследованы особенности поверхностей эластичного полиуретана, после модификации поверхности плазменной ионной имплантацией. В результате обработки на поверхности образуется фрактальная складчатая структура. С увеличением дозы обработки увеличивается шероховатость, складки становятся более извилистыми, их доля от общей площади возрастает. Исследование колоний клеток стафилококка, выращенных на изучаемых материалах, показало снижение в несколько раз количества жизнеспособных клеток по сравнению с необработанным полиуретаном.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-48-590057_р_а.

ИЗУЧЕНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

BIODESTRUCTION STUDY OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NANOSTRUCTURAL TITANIUM NICKELID OF MEDICAL APPOINTMENT

Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Каргин Ю.Ф., Демин К.Ю., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Kargin Yu.F., Demin K.Yu., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nacakina@mail.ru

Аннотация. Исследована коррозионная стойкость наноструктурного TiNi и композитов на его основе с поверхностными слоями из Ta и Ti в растворах с pH от 1,68 до 9,18 за длительный период времени в статических условиях. Концентрацию металлов в растворе определяли с помощью АЭС с ИП. Структуру и состав образцов определяли с помощью СЭМ, ЭОС. Не обнаружено коррозии в щелочной среде, искусственных плазме и слюне, а также растворения композитов и образцов после шлифовки (в т.ч. с последующим отжигом) в растворах с кислотностью 3,56-6,31 за 2 года исследования.

Abstract. Corrosion resistance of nanostructural TiNi and composite materials based on it with Ta and Ti surface layers in solutions with pH from 1,68 to 9,18 for the long period of time in static conditions is investigated. Concentration of metals in solution defined by the AIS with IP. Structure and composition of samples were defined by SEM, AES. There was no corrosion in alkaline environment, artificial plasma and saliva, as well as dissolution of composites and samples after grinding (including subsequent annealing) in solutions with acidity of 3.56-6.31 for 2 years of study.

Существует обширный ряд имплантатов, пластично деформируемых в охлажденном состоянии до крайне компактного вида, способствующего более легкой доставке до необходимого участка организма без полостного хирургического вмешательства [1]. Наиболее известным материалом для производства таких изделий, самостоятельно принимающих функциональную форму в заданных эксплуатационных условиях без дополнительного воздействия, является никелид титана, также наделенный механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, что помогает ему подстраиваться под физиологические нагрузки, обеспечивая необходимые условия эксплуатации [2–5]. Но помимо положительных механических характеристик этот сплав наделен и рядом недостатков: трудностью обработки при производстве изделий, высоким содержанием токсичного элемента, спорным уровнем биосовместимости и коррозионной стойкости [6–7].

В современном мире эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик и устранения недостатков классических материалов является формирование на их основе композиционных материалов [8-17]. Данная работа посвящена долгосрочному исследованию коррозионной стойкости металлических слоистых композитов на основе наноструктурного никелида титана с поверхностными слоями из тантала или титана в средах, моделирующих физиологические, в статических условиях.

Были использованы нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия, искусственные плазма и слюна и 4 стандартных буферных раствора для воспроизведения на заданном уровне кислых (pH 1,68 – 4,01) и щелочной (pH 9,18) сред [18-19]. Исследовались 6 видов образцов: 1 – TiNi в исходном состоянии, 2 – TiNi после отжига, 3 – TiNi после шлифовки, 4 – TiNi после шлифовки и отжига, 5 – TiNi-4 с поверхностным Ta слоем (Ta-TiNi), 6 – TiNi-4 с поверхностным Ti слоем (Ti-TiNi). Анализ проб растворов проводился с помощью атомно–эмиссионной спектрометрии с индуктивно–связанной плазмой для прямого одновременного

определения концентрации титана, никеля и тантала каждые 15 дней, не считая первого отбора на восьмой день. Морфологию и послойный элементный состав поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, и Оже-спектрометре JAMP-9500F JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°.

Отмечена высокая коррозионная стойкость всех образцов. Не обнаружено коррозии в щелочной среде, искусственных плазме и слюне, а также растворения композитов и образцов после шлифовки (в т.ч. с последующим отжигом) в растворах с кислотностью 3,56-6,31 за 2 года исследования. В случае же растворения никеля в раствор выделяется больше, чем титана, которого в свою очередь больше, чем тантала. Наибольшая концентрация металлов наблюдается в самом кислом растворе, меньшая в физрастворе (рис. 1). Концентрация металлов в растворе со временем возрастает, но наблюдается значительное затормаживание выхода металлических ионов в среду со временем. Отжиг, следующий за шлифовкой, повышает стойкость материала на начальном периоде исследований, но при длительных испытаниях уступает механической обработке поверхности.



Рис. 4. Зависимость концентрации никеля в исследуемых растворах при 21 °C с TiNi-1 от времени и характера среды

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-33-70006 «мол_а_мос» и № 14-29-10208 «офи_м». СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. № 4 (72). С. 42-45.
- Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
- 3. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A.Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. C. 437-448.
- Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол хитозан» // Материаловедение, 2014.
 № 3. С. 34 37
- Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы

NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.

- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19– 33.
- 8. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.
- 9. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситностареющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава CO69FE4CR4SI12B11 // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35.
- 10. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. V.48. №4. P.477–486.
- 11. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197.
- 12. Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // Theor. Found. Chem. En+. 2014. V. 48. №. 6. P. 751–763.
- 13. Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I. Preparation of Nanostructured Composite Ceramic Materials and Products under Conditions of a Combination of Combustion and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9, № 11–12. P. 583–600.
- 14. Бажин П.М., Столин А.М., Титов Н.В. Композиционные защитные покрытия на основе TiC-W2C-Co, полученные электродуговой наплавкой CBC-электродами на деталях сельскохозяйственной техники // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. №4. С.2–9.
- 15. Бажин П.М., Столин П.А., Столин А.М., Аверичев А.О. Особенности микроструктуры наплавленного слоя, полученного CBC-электродами на основе Ti-Al-C // Упрочняющ. технологии и покрытия. 2016. №1. С.20–24.
- 16. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol-gel route // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 204. P. 276–281.
- 17. Kononova S.V., Romashkova K.A., Kruchinina E.V., Gusarov V.V., Potokin I.L., Korytkova E.N., Maslennikova T.P. Polymer-inorganic nanocomposites based on aromatic polyamidoimides effective in the processes of liquids separation // Rus. J. Gen. Chem+. 2010. V. 80. № 6. P. 1136–1142.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА ПАМЯТИ И БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

FORMATION OF COMPOSITE MATERIALS OF MEDICAL APPOINTMENT ON THE BASIS OF SHAPE MEMORY ALLOY AND BIODEGRADATED POLYMERS

Насакина Е.О., Конушкин С.В., Якубов А.Д., Колмакова А.А., Каплан М.А., Баикин А.С., Федюк И.М., Сударчикова М.А., Баскакова М.И., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Nasakina E.O., Konushkin S.V., Yakubov A.D., Kolmakova A.A., Kaplan M.A., Baikin A.S., Fedyuk I.M., Sudarchikova M.A., Baskakova M.I., Sergiyenko K.V., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

nacakina@mail.ru

Аннотация. Исследованы процессы формирования безникелевого сплава памяти формы TiNbTaZr и полимерных пленок из полилактида или полигликолидлактида для последующего создания слоистого композиционного материала с биодеградируемым слоем на их основе. Химический и фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, СЭМ и ЭОС. Проводили испытания микротвердости, статических и усталостных механических свойств. Отмечено наличие псевдоупругости и высоких статических механических характеристик.

Abstract. The processes of formation of a nickel-free shape memory alloy TiNbTaZr and polymer polylactide or polyglycylidactide films for the subsequent creation of a layered composite with a biodegradable layer on their basis are studied. The chemical and phase composition of the samples was determined using an X-ray diffractometer, SEM, and EAS. Microhardness, static and fatigue mechanical properties were tested. The presence of superelasticity and high static mechanical characteristics is noted.

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) и псевдоупругостью являются сейчас одними из наиболее интересных материалов в эндоскопической имплантологии – при создании изделий типа «стент» и КАВАфильтр, т.к. обладают механическими свойствами, подобными поведению живых тканей, что при эксплуатации и установке изделий в организме обеспечивает меньшие разрушения самого имплантата и повреждение тканей, а ЭПФ обеспечивает «самораскрывание» изделия, способствуя меньшим габаритам имптантатов в состоянии доставки, устранению необходимости в дополнительных средствах их развертывания и замедлению этого процесса, что в конечном счете приводит к менее травматическому эффекту операций [1-2]. Наилучшим образом эти свойства проявляются у никелида титана, но в состав этого материала входит токсичный никель, способный влиять на окружающие ткани прямо с поверхности имплантата или выделяться в физиологические среды в результате коррозии, что ведет и к разрушению изделия, и к поражению организма [3-5]. Также важно, что никелид титана является химическим соединением; это влечет за собой резкую зависимость его свойств от состава, который, как правило, не может быть гарантирован точнее 0,2 %. В то же время возможна разработка безникелевых сплавов с ЭПФ и сверхэластичностью и создание на основе этих материалов слоистых композитов с функциональной биосовместимой поверхностью. Введение в состав композиционного материала оболочки из биодеградируемого биополимерного материала обеспечит медицинским изделиям возможность локального терапевтического воздействия за счет контролируемого выделения лекарственных средств в течение заданного времени [6-8].

В данной работе рассматривается формирование и исследование компонентов для слоистых композитов с поверхностными слоями из биодеградируемых полилактида и полигликолидлактида на подложках сплава памяти TiNbTaZr.

Методом пятикратного электродугового переплава с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона

были получены слитки сплава различного состава массой 60 грамм. Исходными материалами были йодидный титан, тантал и ниобий высокой чистоты. После выплавки слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу в вакууме. После слитки прокатывали в ручьях, заготовку подвергали ротационной ковке, волочили до диаметра 0,28 мм. Фильеры подогревались. В качестве смазки использовался аквадаг. При накоплении деформации в 50-70% заготовку подвергали последеформационному отжигу.

Методом отливки из раствора полимера можно эффективно получать биорезорбируемые слои, в т.ч. с лекарственным наполнителем. При этом в каждом случае требуется подбирать оптимальные технологические параметры из широкого диапазона. В качестве материала биодеградируемого поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался полилактид и поли-D,L-лактид-ко-гликолид.

Химический и фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, СЭМ и ЭОС. Проводили испытания микротвердости, статических и усталостных механических свойств. Отмечено наличие псевдоупругости и высоких статических механических характеристик.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ. 2006. 296 с.
- 2. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций // Интеграл. 2013. № 4 (72). С. 42-45.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы. 2014. №9. С. 19– 33.
- 5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол хитозан» // Материаловедение, 2014.
 № 3. С. 34 37
- 7. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197
- 8. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОСТЕОПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ 3D ПЕЧАТИ PHYSICOCHEMICAL AND OSTEOPLASTIC CHARACTERISTICS OF 3D PRINTED BONE GRAFTS BASED ON SYNTHETIC CALCIUM PHOSPHATES AND NATURAL POLYMERS

Нежурина Е.К., Сергеева Н.С., Комлев В.С., Свиридова И.К., Каралкин П.А., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Шанский Я.Д., Федотов А.Ю., Баринов С.М.

Nezhurina E.K., Sergeeva N.S., Komlev V.S., Sviridova I.K., Karalkin P.A., Kirsanova V.A., Akhmedova S.A., Shanskiy Ya.D., Fedotov Yu.A., Barinov S.M.

Россия, Первый МГМУ имени И.М. Сеченова, Московский научно-исследовательский онкологический институт имени П.А.Герцена, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, eliznezhurina@gmail.com

Создание персонализированных конструкций для тканевой инженерии костной ткани является одним из перспективных направлений развития биомедицинских технологий. Нами были изучены физикохимические характеристики (пористость, химический состав, архитектоника поверхности и механическая упругость), цитосовместимость (с помощью клеток линии MG-63 и фибробластов человека) и биосовместимость 3D-конструктов на основе альгината натрия и желатина в сочетании с фосфатами кальция (КГА, ТКФ и ОКФ), полученных методом трехмерной струйной печати. Наиболее активный остеогенез был установлен в дефектах (краевая резекция бедренной кости крыс), замещенных имплантатами на основе альгината, желатина и ОКФ.

A creation of personalized implants for regeneration of bone tissue seems to be a very promising biomedical technological approach. We have studied the physicochemical characteristics (porosity, chemical composition microarchitecture of the surface, and mechanical elasticity), cytocompatibility (using cell lines MG-63 and human fibroblasts) and biocompatibility of three-dimensional constructs based on sodium alginate and gelatin in combination with calcium phosphate (CHA, TCP and OCP) obtained by 3D inkjet printing. In the rat model of femur fracture osteogenesis proceeded more actively in defects, substituted by 3-component implants – prototype scaffolds made from alginate, gelatin and OCP.

Введение. В настоящее время среди исследователей, работающих в области биоматериаловедения, сформировались четкие требования к новым материалам, предназначенным для замещения костных дефектов. Среди них: отсутствие токсичности, наличие особой структуры с взаимосвязанными макро- и микропорами для обеспечения потоков питательных веществ, формирования новых сосудов, нервов и архитектоникой поверхности, поддерживающей активную адгезию, пролиферацию и, как итог – эффективную клеточную экспансию, цито- и биосовместимость, способность к биодеградации со скоростью, совместимой (в идеале) со скоростью неоостеогенеза. По своим физико-механическим характеристикам такие остеопластические материалы должны иметь определенные прочностные показатели для обеспечения каркасной функции в переходный период и остокондуктивные потенции для формирования органотипически зрелого костного регенерата в области имплантации.

Современные взгляды на остеопластические материалы базируются на фундаментальных представлениях о костной ткани как о совершенном нанокомпозите, состоящем из коллагеновых фибрилл, химически связанных с нанодисперсным кристаллическим гидроксиапатитом (ГА) и карбонатгидроксиапатитом (КГА). Именно поэтому многие исследователи используют в своих разработках биосовместимые полимеры различной природы и фосфаты кальция (ФК), последние - в виде порошков или гранул. Среди полимеров особый интерес представляют биосовместимые полисахариды альгинат и хитозан, из ФК - керамика на основе трикальцийфосфата (ТКФ) и октакальциевого фосфата (ОКФ), поскольку эти материалы обладают довольно высокой растворимостью в жидкостях организма, а ОКФ, как предшественник биологического апатита, способствует процессу биоминерализации формирующейся костной ткани.

Широкие возможности для получения подобных материалов открывают современные технологии прототипирования и, в частности, метод 3D печати, позволяющий из предварительно охарактеризованных минерал-полимерных биоматериалов, обладающих перечисленными выше характеристиками («чернила для печати»), печатать в соответствии с результатами MPT-сканирования костной ткани пациента индивидуальные имплантаты заданной геометрии и объема. Таким образом, целью настоящей работы явилась разработка композитных материалов на основе природных полисахаридов и различных вариантов фосфатов кальция, предназначенных для замещения костных дефектов и адаптированных к технологии струйной 3D печати.

Материалы и методы. Методика получения трехмерных конструктов. Трехмерную струйную печать образцов конструктов в работе осуществляли на лабораторной установке ИПЛИТ 50/01. В качестве «чернил» использовали композиционный гидрогель на основе 2 % водного раствора альгината натрия (CAS 9005-38-3, Acros), 10% водного раствора желатина с 30 масс. % гранулированных ФК: карбонатзамещенного гидроксиапатита (КГА), трикальцийфосфата (ТКФ) или октакальцийфосфата (ОКФ). Гранулы ФК были получены по керамической технологии. По завершении процесса печати трехмерные конструкты помещали на 1 час в морозильную камеру (-50°С), далее подвергали сублимационной сушке и затем обрабатывали сшивающим агентом (10 % раствор хлорида кальция, 1 час, 35-37°С). Образцы «сшитых» трехмерных конструктов помещали в термостат (37°С) до полного высыхания.

Для повышения прочности конструктов проводили их дополнительную 2-3 кратную «принудительную усадку», обрабатывая водно-спиртовым раствором (соотношение 3/7) в течение 1 часа с последующей сушкой в термостате.

Физико-химические исследования трехмерных конструктов на основе альгината натрия, желатина и ФК включали: изучение их микроструктуры (сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Vega II SBU, Чехия), оценку фазового состава (метод рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновский дифрактометр Ultima IV, Япония) и прочностных характеристик (прочность на сжатие, растяжение, электродинамическая испытательная система ElectroPuls E3000 фирмы Instron, США).

В экспериментах in vitro изучена цитосовместимость, а in vivo – биосовместимость образцов трехмерных конструктов. Эксперименты in vitro выполнены на модели перевивной клеточной линии остеосаркомы человека MG-63. Опытные образцы материалов стерилизовали γ-облучением (15 кГр), раскладывали в 96-луночные культуральные планшеты и несколько часов насыщали полной ростовой средой (ПРС) до стабилизации pH среды на уровне 7,0-7,2. Далее на поверхности образцов наносили суспензию клеток MG-63. Инкубация продолжалась в течение 1-14 суток, в каждый срок опыта рассчитывали величину пула жизнеспособных клеток (ПЖК) по отношению к контролю по результатам МТТ-теста. Образец конструкта считали нетоксичным в отношении клеточной линии при значениях ПЖК через 1 сутки культивирования ≥ 60%. Кроме того, образец конструкта считали цитосовместимым при наличии у него матриксных свойств поверхности, т.е. способности длительно (не менее двух недель) поддерживать пролиферацию клеток.

Биосовместимость трехмерных 2-х и 3-х компонентных конструктов оценивали на модели их подкожной имплантации мелким лабораторным животным. Мышам-самцам линии BDF1 помещали по 1 образцу стерильного трехмерного каркаса под кожу спины в области грудного отдела позвоночника под общим наркозом. Через 2, 4, 8 и 12 недель после операции мышей выводили из эксперимента, образцы материалов извлекали, проводили их визуальную оценку, далее фиксировали их в 10 % растворе формалина, изготавливали парафиновые блоки и гистологические препараты. Окраску препаратов осуществляли гематоксилин-эозином.

Экспериментальную модель костного дефекта создавали посредством краевой резекции большеберцовой кости крыс. Животным проводили предварительную седацию 0,25% раствором дроперидола (внутрибрюшинно) и 0,25% раствором кетамина (внутримышечно). В положении животного на спине границе
верхней и средней трети кости посредством бора формировали плоскостной «окончатый» дефект следующего размера: длина 6-8мм, ширина 1,5-2,0мм, глубина 1,5-2,0мм, проникающий в костный канал, который очищали от костного мозга. Кость предварительно очищали от надкостницы для исключения физиологической регенерации костной ткани. В область дефекта закладывали стерильные образцы прототипов трехмерных каркасов составов альгинат натрия/ТКФ, альгинат натрия/ОКФ, альгинат натрия/желатин/ТКФ и альгинат натрия/желатин/ОКФ. На заключительном этапе операции накладывали послойно швы на мышцы и кожу большеберцовой кости.

Через 3, 6, 9 и 12 недель проводили плановые морфологические исследования оперированных конечностей: в те же сроки по 2 животных из каждой группы (N=10) выводили из эксперимента с применением летальной дозы эфира. Вырезанный костный фрагмент, включающий зону дефекта, помещали в 10% раствор формалина для фиксации (7 суток), затем материал декальцинировали в ЭДТА (0,3 М; 37°С; 25-30 суток). На протяжении всего этого этапа осуществляли контроль за ходом декальцинации и производили замену декальцинирующей жидкости на свежую порцию. Когда материал становился эластичным, остатки ЭДТА удаляли путем ополаскивания в проточной воде и осуществляли дегидратацию и парафинизацию образцов. После приготовления гистологических срезов их окрашивали гематоксилин-эозином и проводили световую микроскопию.

Результаты и выводы. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что все 3 типа конструктов имеют пластинчатую структуру альгинатной составляющей со сферическими вкраплениями гранул фосфатов кальция; общая пористость образцов - 54,5-63,9 %. Фосфаты кальция в составе конструктов сохраняли свой фазовый состав. Прочность 3D-конструктов при сжатии зависела от неорганической составляющей и составила 1,8-3,7 МПа с предельной деформацией 12,3-12,6 %. Согласно данным РФА, фазовый состав фосфатов кальция при введении в композиционный материал конструкта не изменялся, а незначительное снижение интенсивности их пиков было обусловлено присутствием в образце полисахаридной составляющей.

Все типы 3D-конструктов оказались цитосовместимыми in vitro с удовлетворительными матриксными для клеток свойствами и поддерживали их пролиферацию на протяжении 2-х недель. Все конструкты продемонстрировали биосовместимость in vivo по гистологическим признакам с медленной биорезобцией органической и неорганической составляющих. Показано, что через две недели после операции вокруг образцов конструктов формируется тонкая прозрачная соединительнотканная капсула, интимно прилегающая к имплантатам, с отчетливым капиллярным рисунком по поверхности. С увеличением сроков наблюдения до 8-12 недель капилляры запустевают и уже практически не визуализируются. К макропризнакам биодеградации этих конструктов, которые проявляются на сроках 8-12 недель после имплантации, можно было отнести разреженность внутренней структуры имплантатов и их незначительную деформацию.

На модели объемного дефекта большеберцовой кости крыс исследованы в динамике остеозамещающие потенции 2-х и 3-х компонентных композиционных материалов, полученных методом 3D печати. Двухкомпонентные композиты содержали в качестве органической составляющей полисахарид альгинат натрия, а в качестве минеральной составляющей – один из двух фосфатов кальция – ТКФ или ОКФ. В состав трехкомпонентных композитов дополнительно входил белок желатин. Показано, что после имплантации каркасы всех четырех составов начинают постепенно биодеградировать, причем скорость этого процесса определяется в большей мере кальцийфосфатной составляющей. Наиболее активно остеогенез протекал в дефектах, замещенных 3-х компонентными имплантатами – прототипами каркасов на основе альгината, желатина и ОКФ. На уровне гистологических исследований это подтверждалось: а) более ранним началом формирования балок костной ткани в зоне дефекта; б) большим объемом новообразованной костной ткани в одни и те же сроки наблюдения; в) большим количеством остеокластов в зоне дефекта; г) активизацией дополнительного (к периостальному) механизма остеогенеза – энхондрального. Таким образом, все исследованные трехмерные каркасы подтвердили наличие остеокондуктивных потенций, более выраженных по совокупности признаков, у каркасов составов альгинат+ОКФ и альгинат/желатин+ОКФ. Совокупность полученных данных свидетельствует о перспективности дальнейшего совершенствования технологии 3D-принтинга и исследований описанных 3D-конструктов как остеопластических материалов.

ТРАВЛЕНИЕ ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА ТИТАНА

POLISHED TITANIUM PLATE BEFORE APPLICATION BIOCOMPATIBLE OF COATINGS BASED ON TITANIUM OXYNITRIDE

Павлюк У.В., Леонова Л.А.

Pavlyuk U.V., Leonova L.A.

Россия, Томск, «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» E-mail: ulya05011994@gmail.com

Аннотация. Оксинитридные покрытия, полученные методом реактивного магнетронного распыления, наиболее перспективны для сердечнососудистых стентов вследствие гемосовместимости. Для лучшего сцепления покрытия с титановой подложкой необходимо применять полирующие травители. В ходе работы были выбраны полирующие травители на основе минеральных кислот с добавлением фторида аммония. С использованием металлографического микроанализа и гравиметрического анализа было установлено, что травители снижают шероховатость. Выбранные травители будут обеспечивать сцепление подложки с оксинитридные покрытием титана.

Annotation. Oxinitride coatings obtained by reactive magnetron sputtering are most promising for cardiovascular stents due to hemocompatibility. Because of the roughness titanium substrate, it is necessary to use polished etchants. In the course of the work, polishing etchants based on mineral acids with the addition of ammonium fluoride were chosen. Using metallographic microanalysis and gravimetric analysis it was found that etchants reduce roughness. Received etchants will provide clutch of the plate to the oxynitride coating of titanium.

Титан и его сплавы используются широко в медицине благодаря низкой биологической активности, высокой механической прочности и т.д. В сердечнососудистой хирургии при лечении ишемической болезни сердца применяют стенты из титана, нержавеющей стали, которые устанавливают в просвет сосуда для обеспечения движения крови по сосуду. В качестве материала для стентов используют технически чистый титан с гемо- и биосовместимым покрытием на основе оксинитрида титана.

Основная проблема при нанесении оксинитридных покрытий – малое сцепление подложки-металла и покрытия, то есть покрытие может «слететь» с металла за счет окисления поверхностных слоев и образования окалины. Экспериментальным путем определено, что наилучшая адгезия покрытий достигается при идеально гладкой, отполированной поверхности металлической подложки.

Цель работы – в выборе полирующего травителя титана, для последующего нанесения оксинитридного покрытия титана методом реактивного магнетронного распыления.

В работе в качестве травителей были выбраны два раствора: 1 – HCl (1,7н) + NH₄F; 2 – H₂SO₄ (3,4н) + HNO₃ (1,7н) + NH₄F. Образцы титана маркой BT1-0 размерами 10x10x1 мм помещались в составы травителей при разных условиях. Объем раствора определялся в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Данные экспериментов были получены гравиметрическим методом, а так же металлографическим микроанализом с использованием микроскопа METAM PB-22. Опыты показали, что кислотные травители с добавлением фторид-иона способствуют уменьшению массы и шероховатости подложки-титана. Увеличение металлографического микроскопа в 1000 раз позволило четко отследить изменение микрорельефа поверхности металла. Выбранные растворы могут использоваться в качестве полирующих травителей титановых подложек перед нанесением биопокрытий на основе оксинитрида титана.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ БРУШИТА И АПАТИТА COMPOSITE OF CALCIUM PHOSPHATE BONE CEMENTS BASED ON BRUSHITE AND APATITE

Перелома И.С.¹, Егоров А.А.¹, Федотов А.Ю.¹, Сергеева Н.С.², Свиридова И.К.², Кирсанова В.А.², Комлев В.С.¹,

Баринов С.М.¹

Pereloma I.S.¹, Egorov AA¹, Fedotov A.Yu.¹, Sergeeva N. S.², Sviridova I. K.²,

Kirsanova V. A.², Komlev V.S.¹, Barinov S.M.¹

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49

2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный медицинский исследовательский радиологический центр Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «НМИРЦ» Минздрава России)

В работе изучены процессы схватывания и твердения композиционных кальцийфосфатных цементов (КФЦ), которые основанны на двух типах взаимодействий: кислотно-основные реакции с формированием нейтрального соединения апатитовые цементы и реакция гидролиза метастабильного ортофосфата в водной среде на основе брушита. Исследованы процессы фазообразования, микроструктура и механические свойства. Выявлена кинетика деградации в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма, в зависимости от микроструктуры и фазового состава материалов. Проведены биологические испытания in vitro для оценки острой цитотоксичности материалов и их матриксных свойств с помощью MTT-теста на модели перевивной линии фибробластов человека и клеточной линии остеосаркомы человека (MG63). Показано, что после посева и короткого периода культивации клетки активно пролиферируют, в результате чего пул жизнеспособных клеток (ПЖК), на всех сроках наблюдения, превышал контрольные значения на 20-60 %.

The processes of setting and hardening composite calcium phosphate cements (CPC) based on two types of interactions were investigated: acid-base reactions with the formation of a neutral compound of apatite cements, or the hydrolysis reaction of metastable orthophosphate in water environment based on brushite. The processes of phase formation, microstructure and mechanical properties were explored. The kinetics of degradation in simulated body fluid depending on the microstructure and the phase composition of the materials was revealed. The biological tests in vitro studies were conducted to assess the acute cytotoxicity of materials and their matrix properties using the MTT test on the human fibroblast line model and the human osteosarcoma cell line (MG63). It was shown that after sowing and short period of cultivation of cells actively proliferating, with the result that the pool of viable cells, at all observation periods, exceeded the control values by 20-60 %.

В настоящее время предъявляются высокие требования к качеству медицинского обслуживания, что требует разработки новых подходов к лечению больных, внедрения новых технологий и связанной с этим разработки новых материалов [1,2], в том числе остеопластических. Среди множества материалов особое

положение занимают реакционно-твердеющие системы, поскольку обладают возможностью малоинвазивного введения и полного заполнения даже геометрически сложного костного дефекта [3, 4]. Данная работа посвящена разработке способа получения и исследованию пористых композиционных костных цементов на основе фосфатов кальция, содержащих высокопрочную апатитовую матрицу, и резорбируемый компонент – брушит.

Порошок α-ТКФ использовали для приготовления образцов брушито-апатитовых цементов. В качестве затворяющей жидкости для цементных материалов использовали раствор ортофосфата магния. Для создания открытой пористости вводили порообразующие добавки: NaCl, CaCO3 и Na2CO3. Образцы формовали одноосным прессованием с соотношением брушита к апатиту 0, 50, и 100 % и с разными концентрациями порообразующей добавки от 1 до 5 масс. %.

Установлено, что оптимальный состав КФЦ содержит 5 масс. % CaCO3 и имеет прочность при сжатии 6 МПа и пористостью 25 %. При выдержке КФЦ содержащего 5 масс. % CaCO3 в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма (SBF) протекает несколько одновременных процессов: растворение (деградация) материала и осаждение апатитоподобного слоя. Кинетика растворения описывается логарифмической функцией на начальном этапе, переходящей затем в экспоненциальную функцию. Так, для брушитовых цементов количественное значение потери массы к 28 суткам составляло 18-20 масс. %, для КФЦ 50/50 24 масс. % и апатитовых цементов эта величина составляет 5-6 масс. %, поскольку апатит является наименее растворимым фосфатом кальция (рис. 1).



Рис. 1. Изменение массы КФЦ при выдержке в SBF.

Исследование микроструктуры КФЦ после выдержки в SBF в течение 28 суток показало, что происходит формирование апатитоподобного слоя и с увеличением срока выдержки до 28 суток. Покрытие на поверхности цементной матрицы становится более однородным, толщина его увеличивается. Активное формирование покрытия наблюдается для КФЦ на основе брушита: на 28 сутки покрытие однородно и толщина составляет 5-7 мкм (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура образцов КФЦ до и после 28 суток выдержки в SBF.

При оценке острой цитотоксичности и матриксных качеств поверхности КФЦ, показано, что после посева и короткого периода культивирования фибробластов человека и клеточной линии остеосаркомы человека (MG63). Пул жизнеспособных клеток, на всех сроках наблюдения, превышал контрольные значения на 20-60 %. Таким образом, брушито-апатитовые цементы являются перспективным материалом для замещения костной ткани, так как апатитовая фаза в материале придает высокую прочность, а брушитовая фаза обеспечивает оптимальную скорость резорбции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-29-04795 и программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.30П.

БИБЛИОГРАФИЧСКИЙ СПИСОК

- 1. Fedotov A.Y., Bakunova N.V., Komlev V.S., Barinov S.M. High-porous calcium phosphate bioceramics reinforced by chitosan infiltration // Doklady Chemistry. V. 439, № 2. 2011. P. 233-236.
- 2. Smirnov V.V., Egorov A.A., Barinov S.M., Shvorneva L.I. Composite calcium phosphate bone cements reinforced by particulate titanium // Doklady Chemistry. V. 413. №. 2. 2007. P. 82-85.
- 3. Teterina A.Y., Egorov A.A., Fedotov A.Y., Barinov S.M., Komlev V.S. Modification of bone cements in the calcium phosphate-chitosan systems by ceramic and alginate beads // Doklady Chemistry. V. 461. № 2. 2015. P. 104-107.
- 4. Xiaojie F., Zhenyu L., Xinchun L., Zhongyuan L., Shuzhen L. Preparation and characteristics of magnesium phosphate cement based porous materials // Construction and Building Materials. V. 127. 2016. P. 712-723.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОБЕЗОПАСНОСТИ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ГАДОЛИНИЕМ, *IN VITRO*.

BIOSAFETY OF CITRATE-STABILIZED GADOLINIUM-DOPED CERIUM OXIDE NANOPARTICLES IN VITRO.

Попов А.Л.¹, Савинцева И.В.¹, Попова Н.Р.¹, Иванов В.К.²

Popov A.L.¹, Savintseva I.V.¹, Popova N.R.¹, Ivanov V.K.²

1 - Россия, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

2 - Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

antonpopovleonid@gmail.com

Аннотация

Наноматериалы на основе оксидов металлов все чаще находят свое применение в клинической практике в качестве контрастирующих агентов, радиосенсибилизаторов, радиопротекторов, сцинтилляторов и т.д. Уникальная биологическая активность нанокристаллических материалов обусловлена их ультрамалыми размерами и физико-химические свойства поверхности, которые обеспечивают снижение дозировки препарата и могут обеспечивать его направленную локализацию. Одним из наиболее перспективных неорганических материалов для биомедицинских целей является нанокристаллический диоксид церия (CeO₂). Наличие дефектов кристаллической решетки («кислородных вакансий»), двух стабильных степеней окисления (Ce³⁺ и Ce⁴⁺) и низкая энергия их образования, обуславливают уникальную редокс- активность данного соединения, в том числе его антиоксидантное действие в системах *in vitro* и *in vivo*.

В рамках данного исследовано влияние цитрат-стабилизированных наночастиц диоксида церия, допированного гадолинием, на морфофункциональные характеристики мышиных фибробластов линии NCTC L929 *in vitro*.

Nanomaterials based on metal oxides are increasingly used in clinical practice as contrast agents, radiosensitizers, radioprotectors, scintillators, etc. The unique biological activity of nanocrystalline materials is due to their ultra-small size and the surface properties. One of the most promising inorganic materials for biomedical purposes is nanocrystalline cerium oxide (CeO₂). The presence of defects in crystal lattice ("oxygen vacancies"), two stable oxidation states (Ce³⁺ and Ce⁴⁺) and low energy of their formation, cause unique redox activity of this compound, including its antioxidant effect *in vitro* and *in vivo*.

In the framework of this study, the effect of citrate-stabilized gadolinium-doped cerium oxide nanoparticles on the morphological characteristics and functional activity of NCTC L929 mouse fibroblasts *in vitro* was studied.

Ранее нами была доказана высокая радиопротекторная эффективность цитрат-стабилизированных наночастиц CeO₂ в моделях *in vitro* и *in vivo* и показано, что наночастицы CeO₂ имеют комплексный механизм защитного действия при воздействии ионизирующего излучения (Popov at al, 2016). Уникальная редоксактивность наночастиц CeO₂ дает возможность его использования в качестве антиоксидантного препарата широкого спектра действия в условиях нейтральной pH здоровых тканей (Das S., 2009). Однако, в зоне опухоли наночастицы диоксида церия способны выполнять функцию пероксидазы (эффективного про-оксиданта) и радиосенсибилизатора. Ключевыми внешними условиями, определяющими направленность биологической активности наночастиц диоксида церия при терапии рака, является pH среды (Shcherbakov A.B. et al, 2014). Использование различных модификаторов поверхности и методов синтеза позволяет варьировать размеры, форму, заряд наночастиц диоксида церия, что влияет на их физико-химические характеристики, в том числе на уровень антиоксидантной активности, а вследствие этого и на биологические эффекты внутри клетки. Повысить кислородную нестехиометрию и, соответственно, их антиоксидантную активность, можно путем допирования кристаллической решетки церия редкоземельными элементами, например гадолинием. Как известно, ион Gd³⁺ имеет 7 неспаренных электронов (⁸S7/2) и обладает исключительно высоким магнитным

моментом, что позволяет использовать гадолиний-содержащие соединения в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Таким образом, диоксид церия, допированный ионами гадолиния, обладает повышенной антиоксидантной активностью и приобретает дополнительные функциональные свойства с возможностью их визуализации с помощью МРТ.

На культуре мышиных фибробластов линии NCTC L929 *in vitro* было показано, что в широком диапазоне концентраций (10⁻³ – 10⁻⁹ M) синтезированные наночастицы не вызывают снижения уровня дегидрогеназной активности (по данным MTT-теста) в течение 3 сроков инкубации 24, 48 и 72 часа. Также не происходит достоверного увеличения количества мертвых клеток (по данным окраски на пропидий йодид) в течение всего времени эксперимента (72 часа). Дополнительно, методом комета-теста было проведено исследование генотоксического действия наночастиц диоксида церия, который не выявил достоверных с контролем различий.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезированные наночастиц не проявляют острой цитотоксичности в отношении клеток линии NCTC L 929 и являются биосовместимыми.

Проект выполнен при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-73-10417.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА НА ПОДЛОЖКАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ. INVESTIGATION OF HUMAN MESENCHIMAL STEM CELLS PROLIFERATIVE ACTIVITY ON SCAFFOLDS, MODIFIED BY CERIUM OXIDE NANOPARTICLES.

Попов А.Л.¹, Ермаков А.М.¹, Попова Н.Р.¹, Савинцева И.В.¹, Шекунова Т.О.², Селезнева И.И.¹, Иванов В.К.² Ророv А.L.¹, Ermakov A.M.¹, Popova N.R.¹, Savintseva I.V., Shekunova T.O.¹, Selezneva I.I.¹, Ivanov V.K.²

1 - Россия, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

2 - Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

antonpopovleonid@gmail.com

Аннотация

Широкое распространение клеточных технологий в лечении социально-значимых заболеваний ограничивается не только отсутствием достоверных знаний о долгосрочных эффектах после введения клеточного материала в организм, но и высокой стоимостью подобного вида терапии в связи большими затратами на получение клеточного продукта. В связи с этим поиск новых недорогих стимуляторов пролиферации мезенхимальных стволовых клеток человека (МСК) в культуре, обеспечивающих сохранение их стволовости, является актуальной задачей. В рамках данного исследовано влияние подложек, модифицированных наночастицами диоксида церия (CeO₂), на пролиферативную активность МСК человека *in vitro* и изучены молекулярные механизмы их биологического действия.

The wide spread of cellular technologies in the treatment of socially significant diseases is limited not only by the lack of reliable knowledge of long-term effects after the introduction of cellular material into the body, but also by the high cost of this type of therapy due to the high costs of obtaining a cellular product. In this regard, the search for new inexpensive stimulators of proliferation of human mesenchymal stem cells (MSC) in culture, ensuring the preservation of their stem, is an urgent task. In the framework of our study, the influence of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles modified scaffolds, on the proliferative activity of human MSC *in vitro* has been studied and the molecular mechanisms of their biological action have been studied.

Разработка протоколов клинического использования мезенхимальных стволовых клеток (МСК) человека тесно связана с необходимостью совершенствования техники выделения и культивирования клеток. Между тем большинство предложенных на сегодняшний день способов размножения МСК, в частности использование бессывороточных сред и различных ростовых факторов, не обеспечивает высокую эффективность их культивирования, а лишь приводит к значительному удорожанию процедур их клинического использования. Одним из способов ускорения пролиферации МСК является создание условий, максимально приближенных к условиях *in vivo*, в том числе путем оптимизации уровня оксигенации и условий микроокружения. Современный уровень развития нанотехнологий позволяет получать новые полифункциональные материалы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Одним из наиболее перспективных материалов для биомедицинских целей является нанокристаллический диоксид церия (CeO₂), обладающий уникальными редокс-свойствами. Ранее нами было показана возможность использования биосовместимых наночастиц диоксида церия (СеО2) для стимуляции пролиферации первичных фибробластов мыши (*Popov et al., Mat Sc. Eng. C, 2016*) и МСК человека (*Popov et al., Nanomech. Sc. Tech., 2016*). Между тем, отсутствие знание от долгосрочных эффектах влияния наночастиц на метаболизм и жизнеспособность клеток плохо изучены, что ограничивает прямое использование наночастиц диоксида церия для культивирования МСК человека. В связи с этим нами было предложено использовать модифицированные наночастицами CeO₂ подложки для культивирования МСК, что может позволить снять риски попадания наночастиц в цитоплазму клетки. В рамках данного исследования нами проведена модификация специализированных стекол золем цитрат-стабилизированных наночастиц CeO₂, путем его отжига при различных температурах.

Фазовый контраст

Краситель Syto 9

СЭМ



Рис. 1. Морфологический анализ МСК человека, культивируемых на подложках, модифицированных цитрат-стабилизированными наночастицами CeO2.

Была показана возможность модификации силикатного стекла цитрат-стабилизированными наночастицами путем отжига при температуре 50 °С в течение 2 часов. Показано, что такие подложки обеспечивают лучшую адгезию и рост МСК человека по сравнению с немодифицированным стеклом. Скорость пролиферации клеточной культуры возрастает до 30-50% в зависимости от концентрации наночастиц.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что подобные модифицированные покрытия могут быть использованы не только как специализированные подложки для эффективного культивирования МСК, но и для модификации поверхности различных имплантатов с целью повышения их биосовместимости и скорости приживаемости. Проект выполнен при поддержке гранта РФФИ и Правительства Московской области № 17-44-500718 p_a.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ TI-20NB-10TA-5ZR СПЛАВА BIOCOMPATIBILITY RESEARCH OF TI-20NB-10TA-5ZR ALLOY

Севостьянов М.А.¹, Шатова Л.А.², Насакина Е.О.¹, Сергиенко К.В., Баикин А.С.¹, Конушкин С.В.¹, Каплан М.А.¹, Колмаков А.Г.¹

Sevosť yanov M.A., Shatova L.A., Nasakina E.O., Sergienko K.V., Baikin A.S., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Kolmakov A.G. *1 - Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, е-mail:cmakp@mail.ru*

2 - Россия, Воронеж, Воронежский Государственный Технический Университет

Аннотация. Комбинацией многократной обработки давлением, ступенчатого волочения и контролируемой многоступенчатой термической обработки были получены образцы сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr. Полученные данные свидетельствуют, что образцы обладают биосовместимостью.

Abstract. The combination of repeated processing by pressure, step drawing and controlled multistage heat treatment has received Ti-20Nb-10Ta-5Zr alloy samples. The obtained data demonstrate that samples have biocompatibility.

Несмотря на то, что поиск материалов для медицинских имплантатов продолжается уже более двух столетий, существующие материалы, особенно металлические, не являются индифферентными для организма человека [1]. После имплантации таких материалов довольно часто наблюдаются различные отрицательные реакции организма пациента, заключающиеся в развитии металлозов, отторжении или фиброзном перерождении прилежащих тканей. Одновременно с этим, отсутствие биологически инертного барьера на границе соприкосновения поверхности металлической части имплантата с активными биологическими жидкостями организма, могут привести к поверхностной коррозии и, следовательно, к потере таких основополагающих свойств имплантата как прочность и пластичность [2]. Благодаря высокой коррозионной стойкости, быстрой пассивации, легкого формирования устойчивых оксидов именно титан и его сплавы одними из первых металлов были использованы для изготовления медицинских имплантатов[3].

Цель данной работы заключалась в исследовании биосовместимости сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr.

Исследование биосовместимости материалов из Ti-20Nb-10Ta-5Zr проводили с помощью стандартных тест-систем in vitro. В качестве стандартных клеточных моделей использовали культуры миофибробластов периферических сосудов человека и мезенхимальных стромальных клеток костного мозга человека (МСК).

Полученные данные свидетельствуют, что образцы обладают биосовместимостью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проекта № 16-08-01132 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Matassi F., Botti A., Sirleo L. Et al. // Clin. Cases Miner. Bone. Metab. 2013. V.10. P. 111-115.
- Mantripragada V.P., Lecka-Czernik B., Ebraheim N.A. et al. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2013. V.101. P. 3349-3364.
- 3. Brailovski V., Trochu F. // Biomed. Mater. Eng. 1996. V.6. P. 291-298.
- 4. E. O. Nasakina, A. S. Baikin, M. A. Sevost'yanov, A. G. Kolmakov, V. T. Zabolotnyi, K. A. Solntsev. Properties of

nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014.

- Patrik Stenlund, Omar Omar, Ulrika Brohede, Susanne Norgren, Birgitta Norlindh, Anna Johansson, Jukka Lausmaa, Peter Thomsen, Anders Palmquist. Bone response to a novel Ti-Ta-Nb-Zr alloy// Acta Biomaterialia, 20 (2015) 165–175
- K. Inaekyan, V. Brailovski, S.Prokoshkin, V.Pushin, S. Dubinskiy, V. Sheremetyev. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys// Materials Characterization 103 (2015) 65–74
- 7. V. T. Zabolotnyi, O. K. Belousov, N. A. Palii, B. A. Goncharenko, E. A. Armaderova, M. A. Sevost'yanov. Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian Metallurgy (Metally). 2011. №5. PP. 437 448..

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОКИ 280MKM ИЗ СПЛАВА TINB20TA10ZR5 STUDY OF THE INFLUENCE OF ANNEALING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE 280KMM WIRE FROM THE Tinb20Ta10Zr5 ALLOY

Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Конушкин С.В., Колмакова А.А., Каплан М.А., Колмаков А.Г.

Sergienko K.V., Sevostyanov M.A., Baikin A.S., Nasakina E.O., Konushkin S.V., Kolmakova A.A., Kaplan M.A., Kolmakov A.G., Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК shulf@yandex.ru

Были получены образцы в виде проволоки толщиной 280 мкм из сплава TiNb20Ta10Zr5. Проведена термическая обработка при различных температурах в вакуумной среде. Проведено охлаждение образцов из серии 1, 2 в воде, охлаждение образцов из серии 3,4 на воздухе и образцов серии 5 в вакууме. Проведены механические испытания. Лучшим комплексом механических свойств обладают образцы отожженные при температуре 800 °C и охлажденные в вакууме.

Samples were obtained in the form of a 280-µm wire made of TiNb20Ta10Zr5 alloy. Heat treatment at various temperatures in a vacuum medium was carried out. Cooling of samples from series 1, 2 in water, cooling of samples from a series of 3,4 in air and samples of a series 5 in a vacuum was carried out. Mechanical tests were carried out. The best complex of mechanical properties are samples annealed at a temperature of 800 ° C and cooled in a vacuum.

В последнее время широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы, благодаря особому комплексу свойств, рассматриваются как функциональные материалы для нестандартного решения важных технических задач. Сплавы с памятью формы используются в различных областях техники (энергетика, машиностроение, робототехника, сельское хозяйство, бытовая и авиа-космическая техника и др.), медицине и др.[1-4].

В данной работе были проведены исследования влияния разных условий отжига на механических свойств сплава Ti-Nb-Ta-Zr.

Материалы и методики. Объектом исследования была проволока диаметром 280 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 28 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 1 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Результаты. После проведения полировки проводились различные термические обработки (таблице 1).

Табл.1. Механические характеристики сплава от типа отжига.

	Отн. удл.	Предел текучести (MPa)	Предел прочности (MPa)	Диаметр (mm)	Примечание
1	0,617	452	588	0,277	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (600 °С, 15мин, охлаждение в воде)
2	0,055	699	775	0,2775	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (800 °С, 15мин, охлаждение в воде)
3	0,74	450	619	0,279	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (600 °C, 15мин, охлаждение на воздухе)
4	0,09	618	704	0,28	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (800 °C, 15мин, воздух охлаждение на воздухе)
5	1,06	682	901	0,277	Ti-20Nb-10Ta-5Zr (800 °C, 15мин, охлаждение в вакууме)

Выводы:

1. Проведение термической обработки при 800 °С приводит к увеличению прочностных характеристик.

2. Термическая обработка проведенная при температуре в 800 °C, с охлаждением на воздухе или в воде делает материал хрупким, что объясняется образованием оксидов титана и тантала.

3. Максимальное улучшение свойств проявляется при термической обработке при температуре 800 °С и охлаждении в вакууме.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- КОЛМАКОВ А.Г., НАСАКИНА Е.О., СЕВОСТЬЯНОВ М.А., БАИКИН А.С., ЛЕОНОВА Ю.О., СЕРГИЕНКО К.В., ЗАБОЛОТНЫЙ В.Т. материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // проблемы создания в россии биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / АГАФОНОВА Л.Е. [И ДР.]; ПОД РЕД. БАЛЯКИНА А.А. – М., ДВА КАПИТАНА. 2014. – 123 СТР. С ИЛЛ. – С. 31-35
- 3. Насакина Е.О.(*), Баикин А.С., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Серегин А.В., Ковалева Е.Д., Колмакова А.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В. Кинетика растворения никеля, титана и тантала из слоистых композиционных материалов на основе наноструктурного никелида титана в физиологических модельных средах // Неорганические материалы. – в печати
- 4. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Серёгин А.В., Конушкин С.В., Мясникова Н.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В. Формирование и исследование композиционного материала «серебро-нитинол» медицинского назначения // Матери аловедение, 2016. № 7 С. 36 40
- E O Nasakina, M A Sevostyanov, A B Mikhaylova, A S Baikin, K V Sergienko, A V Leonov and A G Kolmakov. Formation of alpha and beta tantalum at the variation of magnetron sputtering conditions // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 110 (2016) 012042 doi:10.1088/1757-899X/110/1/012042

Проект выполнен при поддержке: РФФИ 16-08-01132 А

АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ КОСТНЫХ ИМПЛАНТОВ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

ADDITIVE FORMATION OF PERSONALIZED BONE IMPLANTS BASED ON OCTACALCIUM PHOSPHATE

Смирнов И.В. ¹, Федотов А.Ю. ¹, Зобков Ю.В. ¹, Мариянац А.О. ², Попов В.К. ², Миронов А.В. ², Комлев В.С. ¹. Smirnov I.V. ¹, Fedotov A.Yu. ¹, Zobkov Yu.V. ¹, Marianats A.O. ², Popov V.K. ², Mironov A.V. ², Komlev V.S. ¹

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: baldyriz@qmail.com.

2 - Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Разработан способ аддитивного производства трехмерных биокерамических конструкций методом 3Dпечати на основе октакальциевого фосфата, предназначенных для замещения костных дефектов при реконструктивно-пластических операциях. Изучен процесс формирования микроструктуры и свойства персонализированных имплантатов в процессе 3D-печати с последующей обработкой.

A method of additive production of three-dimensional bioceramic scaffolds, used in replacement of bone defects in reconstructive and plastic operations, by 3D printing based on octacalcium phosphate has been developed. The microstructure formation process and properties of personalized implants by inkjet 3D printing followed by subsequent processing has been studied.

Разработана и исследована реакционно-твердеющая система для создания керамических кальцийфосфатных матриц, адаптированных к 3D печати на струйном принтере. Данная система представляет собой порошкообразную и жидкую фазу. 3D формирование объемных конструкций в процессе печати основано на химической трансформации исходного порошка трикальцийфосфата (ТКФ) в дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) под действием раствора «чернил», содержащего соли фосфорной кислоты и ацетата натрия. Послойная пропитка порошков материала по заданной модели формирует трехмерный каркас состава ТКФ/ДКФД [1].

В процессе последующей постобработки напечатанных образцов в буферных растворах происходит формировании структур ОКФ, которое реализуется реакции:

$CH_3COONa + H_2O$			
Ca ₃ (PO ₄) ₂ + H ₃ PO ₄		CaHPO ₄ ·2H ₂ O	(1)
CH3COONa + H2O			
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	→	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O_4)_2(PO_4)_4 PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_2(PO_4)_$	(2)

В основе способа постобработки высокотемпературной модификации ТКФ (отношение Ca/P = 1.5) в низкотемпературную фазу ДКФД (отношение Ca/P = 1) лежит процесс растворения и осаждения (перекристаллизация). Для реализации данного процесса подобрана среда, в которой будет происходить растворение ТКФ и формирование ДКФД. Буферная система: 1,5 М раствор ацетата натрия, 0.08 М глютаминовой кислоты с добавлением ортофосфорной кислоты до значения pH 5,5.

В процессе постобработки ДКФД (отношение Ca/P = 1) в ОКФ (отношение Ca/P = 1.33) в растворе происходит выход PO₄²⁻ групп из состава ФК и образование новой кристаллической структуры. Установлено, что раствором, обладающим необходимыми свойствами для процесса трансформации, является 1,5М раствор ацетата натрия. Значение pH такого раствора находится в области значений 9-9,3, что обеспечивает необходимое условие для формирования ОКФ [1,2].

Проведенные исследования биологических свойств 3D образцов ОКФ *in vitro* показали, что напечатанные матриксы обеспечивают эффективную адгезию остеогенных клеток. Полученные образцы не обладают цитотоксичностью в отношении культивируемых клеток [1].

Исследование *in vivo* выполнено на 15 кроликах породы Шиншилла массой 2-2,5 кг [1]. В ходе исследования ни одно из лабораторных животных не погибло до срока выведения. Ни в одном случае не было зафиксировано каких либо побочных явлений общего или местного характера. В случае критического дефекта костей крыши черепа в участках,

находящихся ближе к центральным зонам дефекта, где нет костного регенерата, материал окружен рыхлой соединительной тканью, которая врастает в поры. На поперечных срезах видно, что взаимодействие материала с костной тканью происходит двумя способами (рис. 1). Во-первых, костная ткань обрастает напечатанный образец, однако, в следствие отсутствия в ее структуре достаточных по диаметру пор не врастает внутрь, что позволяет сохранить ее механические свойства. Во-вторых, регенерирующие теменные кости растут под материалом - используя ее в качестве проводника- кондуктора. Общим является то, что изготовленные по технологии 3D имплантат не проницаем для кровеносных сосудов и клеточных элементов грануляционной ткани, а также остеогенных клеток. При этом в местах тесного контакта с материалом можно наблюдать остеогистогенез, что может быть обнаружено также и в центральных частях дефекта, без видимой связи с краями костной раны. При исследовании образцов, помещенных в протяженный дефект диафиза большеберцовой кости получены те же основные данные - материалы биосовместимы, выступают в роли остеокондуктора; что способствует росту костной ткани как со стороны проксимального, так и дистального костных опилов (рис.2). Таким образом, разработанные материалы обеспечивают высокою интенсивность репаративного остеогистогенеза даже в случае восполнения костных дефектов критических размеров. Показано, что применение данных материалов позволило уменьшить объем костного дефекта в 2,5 раза за 6,5 месяцев в области, в которой процесс восстановления костной ткани крайне неэффективен.



Рис. 1. Гистотопограммы дефектов теменных костей кроликов через 6,5 месяцев после имплантации. Окраска гематоксилином и эозином.



Рис.. 2. Гистотопограммы дефекта большеберцовой кости кролика через 2,5 месяцев после имплантации. Окраска гематоксилином и эозином.

Разработанный подход к формированию конструкций методом трехмерной печати может обеспечить быстрое прототипирование персонифицированных изделий медицинского назначения, а проведенная первичная оценка биолгических свойств указывает на возможность использования разрабатываемой нами технологии в регенеративной медицине для создания тканеинженерных имплантатов. Автор выражает благодарность за руководство чл.-корр. РАН Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаб. № 20.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №15-13-00108). **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

- 1. V.S. Komlev, V.K. Popov, A.V. Mironov, A.Yu. Fedotov, A.Yu. Teterina, I.V. Smirnov, I.Y. Bozo, V.A. Rybko, R.V. Deev 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes// Front. Bioeng. Biotechnol., 2015, V3:81.
- 2. А. Ю. Федотов, И. В. Смирнов, С. М. Баринов, В. С. Комлев // Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата, Перспективные материалы, 2017, №4, 23-28

СИНТЕЗ И IN VITRO ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА PREPARATION AND IN VITRO BIOACTIVITY OF HYDROXYAPATITE AND WOLLASTONITE MIXTURES

Солоненко А.П.

Solonenko A.P.

Россия, Омский государственный медицинский университет, annsolonenko@gmail.com

Установлено, что порошковые материалы, содержащие гидроксиапатит и волластонит в различных пропорциях, могут быть синтезированы путем осаждения в водном растворе с последующим прокаливанием осадка. Методами РФА, ИК-Фурье-спектроскопии, СЭМ подтверждено образование двухкомпонентных смесей. Показано, что по мере увеличения количества силиката кальция в материалах возрастает их растворимость и способность инициировать вторичное осаждение апатита.

Powder materials containing hydroxyapatite and wollastonite in various proportions were synthesized by precipitation in an aqueous solution with subsequent precipitant heating. The formation of two-component mixtures was confirmed by XRD, FTIR and SEM. An increase of calcium silicate amount in materials causes an increase in their solubility and ability to initiate secondary apatite precipitation.

Среди синтетических биосовместимых материалов особое место занимают композиты, включающие несколько различающихся по природе и свойствам компонентов, которые определенным образом влияют на прочность и скорость резорбции препаратов. К таковым относятся органоминеральные агрегаты, содержащие биополимеры (коллаген, хитозан, целлюлозу, желатин и др.) в сочетании с фосфатами кальция (ФК), а также составы на основе соединений кальция с различающейся кинетикой растворения. Представителями последнего типа материалов являются смеси фосфатов и силикатов кальция. Биосовместимость названных солей и активное участие силикат-ионов в процессах минерализации in vivo обусловливают актуальность поиска простого способа получения композитов, включающих гидроксиапатит (ГА, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) и волластонит (ВТ, β-CaSiO₃).

В данной работе порошки с варьируемым содержанием кристаллических фосфатов и силикатов кальция предложено синтезировать методом осаждения из щелочных водных растворов (при pH=12) по реакциям (1) и (2):

$$10 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 18 \text{ H}_2\text{O}$$
(1)

$$Ca(OH)_2 + Na_2SiO_3 \rightarrow CaSiO_3 + 2 NaOH$$
(2)

Концентрации реагирующих веществ рассчитывали по реакциям (1) и (2) для получения смесей, содержащих 0 ÷ 100 мас.% ГА. Осажденные твердые фазы оставляли под маточным раствором на 22 ÷ 24 ч, после чего отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали, перемалывали в фарфоровой ступке и прокаливали при 1000 °С.

Полученные образцы исследовали с применением методов РФА (дифрактометр «XRD-7000», Shimadzu), ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «ФТ-801», Simex), СЭМ (электронный микроскоп «JCM-5700», JEOL), лазерной дифракции (лазерный дифракционный анализатор размеров частиц «SALD-2300», Shimadzu), БЭТ (анализатор «Gemini VII», Micromeritics Instrument Corporation).

Исследование биоактивности композитов проводили с использованием Трис-буфера (pH=7.40) и фракции порошков с размерами частиц 40 ÷ 70 мкм. Образцы массой 250 мг помещали в 50 мл буферного раствора срок от 1 до 84 суток при 22 °C. Фиксировали зависимости от времени pH системы, концентрации ионов кальция, фосфатов и силикатов, переходящих в раствор. По окончании экспериментов не растворившуюся часть порошков отфильтровывали, высушивали, взвешивали и анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что полученные образцы состоят из ГА и ВТ. По мере уменьшения содержания апатита в материалах интенсивность его рефлексов при 32.2°, 34.0° и 35.4° по 20 снижается, тогда как пик при 30° по 20, характерный для фазы ВТ, становится более выраженным. В ИК-спектрах порошков совместно проявляются полосы поглощения фосфатов (565, 603, 630, 962, 1040, 1090 и 1650 см⁻¹) и гидроксильных групп (1625 и 1645 см⁻¹) из структуры Са₁₀(PO₄)₆(OH)₂, а также силикат-ионов (565, 645, 680, 902, 935, 962, 1018 и 1080 см⁻¹), входящих в состав β-CaSiO₃. Расчет размеров кристаллитов по данным рентгеновской дифракции позволил установить, что компоненты смесей имеют нанометровые размеры (9 ÷ 13 нм). При этом кристаллиты фосфатов и силикатов кальция в ходе осаждения и термической обработки объединяются в плотные агрегаты, для которых средние значения медианного диаметра и удельной поверхности составляют порядка 120 мкм и 10 м²/г, соответственно.



Рис. 1. Изменение концентраций ионов Ca²⁺, PO4³⁻, SiO3²⁻ и pH при выдерживании серии композитов с варьируемым содержанием ГА в Трис-буфере в течении 84 суток

Анализ результатов экспериментов по растворению композитов в Трис-буфере показал, что по мере увеличения содержания ВТ в исследуемых образцах наблюдается рост количества ионов Ca²⁺ и SiO₃²⁻,



Рис. 2. ИК-спектры композита, содержащего 20 мас.% ГА, до (1) и после (2) выдерживания в Трис-буфере

переходящих в жидкую фазу (рис. 1). При этом с течением времени происходит накопление данных ионов в системе. Наибольшие концентрации фосфат-ионов зафиксированы в экспериментах с порошками, основным компонентом которых является ГА. Для всех композитов, содержащих Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, на начальном этапе растворения (т до 1 суток) количество PO₄³⁻ в растворе максимально и с течением времени значительно снижается. По-видимому, это связано с протеканием вторичного процесса осаждения апатита. Сопутствующего снижения концентрации Ca²⁺ в системах не происходит ввиду активного выхода ионов металла из состава ВТ. Происходящее при этом поглощение протонов вызывает рост pH растворов (рис. 1) и трансформацию силиката кальция в аморфный оксид кремния. Интенсивные пики данной фазы проявляются в ИКспектрах не растворившейся части композитов (рис. 2).

Таким образом, путем совместного осаждения в водном растворе и последующего прокаливания получена серия

композитов ГА и ВТ с варьируемым содержанием компонентов. Показано, что по мере увеличения содержания -CaSiO₃ повышается растворимость материалов.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО MATEPUAJA HA OCHOBE HAHOCTPYKTYPHOFO HUKEJUJA TUTAHA C ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ ТИТАНА FORMATION AND INVESTIGATION OF THE FUNCTIONAL BIOCOMPARTIBLE COMPOSITE MATERIAL BASED ON NITOSTRUCTURAL TITANIUM NICKELIDE WITH TITANIUM SURFACE LAYER

Сударчикова М.А., Серегин А.В., Федюк И.М., Якубов А.Д., Извин А.В., Колмакова А.А., Афонин А.Ю., Каплан М.А. Sudarchikova M.A., Seregin A.V., Fedyuk I.M., Yakubov A.D., Izvin A.V., Kolmakova A.A., Afonin A.Yu., Kaplan M.A. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, bloodymaria@list.ru*

Аннотация. На основе наноструктурного никелида титана получены слоистые композиционные материалы медицинского назначения с поверхностным слоем из титана с использованием метода магнетронного распыления в вакууме. Структура материалов изучена с помощью ПЭМ, СЭМ, рентгеновской дифрактометрии и электронной Оже-спектроскопии. Исследованы статические механические свойства, показано сохранение ЭПФ основы.

Abstract. On the basis of nanostructured titanium nickelide layered composite materials of medical appointment with titanium surface layer were obtained using the magnetron sputtering method in a vacuum. The structure of the materials was studied with the help of TEM, SEM, X-ray diffractometry and electron Auger spectroscopy. The static mechanical properties were studied, the permanence of the SME of the substrate is shown.

В современной медицине металлы и сплавы играют важную роль в качестве имплантируемых материалов. С обнаружением никелида титана (TiNi), который обладает уникальными физико-механическими

свойствами (эффектом памяти формы, способствующим производству смарт-изделий, соблюдением закона запаздывания и сверхэластичностью, которые максимально приближают его к тканям организма) [1-5], появилась возможность разработать имплантаты, практически для всех областей медицины, в т.ч. медицинских изделий типа «стент», которые применяются в области малоинвазивной хирургии [1-6].

Однако недостатком материала является наличие в составе сплава ионов никеля, токсичного для организма (вызывающего аллергические реакции, оказывает концерогенное и мутагенное воздействие, повреждение ДНК, РНК, возникновение кислородных радикалов и так далее), но контактирующего с физиологическими тканями и жидкостями; более того, протекание коррозионного процесса в агрессивных (в т.ч. биологических) средах может приводить к нарушению эффективной эксплуатации изделий из никелида титана как в результате разрушения, так и ухудшения физико-механических характеристик из-за изменения химического состава поверхности [7-8].

При этом наноструктурирование материала позволяет улучшить коррозионные, механические и геометрические характеристики данного сплава и производимого из него изделия [9-10]. А наиболее перспективным и действенным вариантом устранения недостатков любого материала при сохранении его достоинств в наше время является формирование на его основе многокомпонентных градиентных структур [11-17].

В связи с этим формируется перспективная задача создания композиционного материала на основе наноструктурного никелида титана с поверхностным слоем, обладающим высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, препятствующим контакту никеля с окружающей средой и, желательно, обеспечивающим повышение комплекса физико-механических характеристик, а также рентгеноконтрастность готового изделия. В качестве такого барьера может быть выбран титан, так как он обладает высокой биологической совместимостью, стойкостью к воздействию коррозионных сред, а также гальваническим подобием никелиду титана и схожим коэффициентом теплового расширения. Поэтому целью данной работы являлось создание слоистых биосовместимых композиционных материалов с эффектом памяти формы и сверхэластичностью для изделий медицинского назначения типа "стент" со значительно повышенным комплексом эксплуатационных характеристик.

Формирование одномерных композитов «подложка – поверхностный слой» проводилось с использованием метода магнетронного распыления в вакууме: в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях ~ 4x10⁻⁴ Па и ~ 0,4 Па, соответственно, на постоянном токе I ~ 865 мА, при напряжении U ~ 400 В, дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 40 – 160 мм и времени напыления 5-120 мин. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда Ue = 900 В, Ie = 80 мА – предварительное ионное травление. Температура на поверхности подложек при любом режиме не превышала 150 °C. Проволоки TiNi в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и пастой Гои до зеркальной поверхности. Для конечной стабилизации B2 фазы никелида титана и придания формы проволоки в исходном состоянии подвергали отжигу при 450°C в течение 15 минут на воздухе.

Для исследования микроструктуры проволок никелида титана проводили предварительное травление поверхности в смеси следующего состава: (1мл HF + 2мл HNO₃ + 47 мл H₂O) в течение 2–3 минут. Структуру, химический и фазовый состав и морфологию поверхности исследовали с помощью рентгено-фазового анализа, ПЭМ, СЭМ и электронной Оже-спектроскопии.

Согласно микродифракционной картине, энергодисперсному и рентгеноструктурному анализу объем никелида титана представлен основой из B2-фазы TiNi и включенями интерметаллидов Ti₂Ni. Показана возможность формирования поверхностных слоев различной протяженности с выбором оптимальных технологических параметров в зависимости от назначения формируемого материала.

Проведенные исследования механических свойств биосовместимого композиционного материала

809

показали, что данный метод позволяет получить барьер против контакта никелида титана и физиологической среды, также способный выдерживать нагрузки при проявлении сплавом сверхэластичности, закона запаздывания и ЭПФ при высокой степени адгезии с основой материала через переходные слои.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 14-29-10208 «офи_м».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гюнтер В.Э. и соавт. Имплантаты с памятью формы в медицине. Northampton, Massachussetts, USA: STT, 2002. 234 с.
- 2. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.
- 3. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A.Materials science aspects of the production, treatment, and properties of titanium nickelide for application in endovascular surgery // Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. № 5. C. 437-448.
- Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол хитозан» // Материаловедение, 2014.
 № 3. С. 34 37
- 5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 26–30
- 6. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. № 4 (72). С. 42-45.
- 7. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19– 33.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40-46.
- Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.
- 11. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки композита с аморфным металлическим покрытием // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 12. С. 38-42.
- 12. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситностареющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава CO69FE4CR4SI12B11 // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35.
- 13. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of

nanostructured titanium nickelide and composite based on it // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. Nº.4. - P.477-486.

- 14. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197
- 15. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов // Материаловедение, 2015, № 1, с. 47-51
- 16. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий // Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4, с. 453-457
- 17. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Михайлова А.Б., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Микротвердость наноструктурного композиционного материала // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – № 3, том 81. – С. 23 – 26

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИД – ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ\ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ В АДДИТИВНЫХ СИСТЕМАХ HYDROGELS BASED ON POLYSACCHARIDE-CALCIUM PHOSPHATE WITH ANTIBACTERIAL / ANTITUMOR ACTIVITY FOR 3D PRINTING

Тетерина А.Ю. ¹, Федотов А.Ю. ¹, Зобков Ю.В. ¹, Сергеева Н.С. ², Свиридова И.К. ², Кирсанова В.А. ², Каралкин П. А. ², Комлев В.С. ¹

Teterina A.Yu.¹, Fedotov A.Yu.¹, Zobkov Yu.V.¹, Sergeeva N.S.², Sviridova I.K.², Kirsanova VA.², Karalkin PA.², Komlev V.S.¹ 1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: a.y.teterina@qmail.com.

2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный медицинский исследовательский радиологический центр Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «НМИРЦ» Минздрава России) Москва, Россия.

АННОТАЦИЯ

Целью настоящего исследования была разработка композиционных гидрогелей для создания трехмерных конструкций методом 3D-печати состава альгинат натрия/желатин/октакальцийфосфат с антибактериальной и противоопухолевой активностью, предназначенных для замещения костно-хрящевых дефектов при реконструктивно-пластических операциях в онкологии. В работе изучена динамика выхода лекарственных препаратов из материалов и их физико-химические характеристики, в экспериментах in vitro и in vivo исследована специфическая активность, биосовместимость и остеопластические свойства. Показана принципиальная возможность создания путем 3D-принтинга биосовместимых функционально-ориентированных трехмерных конструктов с антибактериальной/противоопухолевой активностью и сохранением остеокондуктивных свойства.

The purpose of this study was to develop hydrogels for 3D printing of sodium alginate /gelatin /octacalcium phosphate-based constructs with antibacterial and antitumor activity intended for bone defects replacement in patients with malignant diseases. In this work we evaluated the drug release kinetic and physico-chemical

characteristics of constructs, as well as specific activity, biocompatibility and osteoplastic properties in in vitro and in vivo tests. The experimental results proved the principal possibility of creating the biocompatible bone substitutes with antibacterial /antitumor activity and osteoconductive-retaining properties by means of 3D printing method.

Несмотря на тот факт, что спектр разрабатываемых остеопластических материалов довольно разнообразен (натуральные материалы, синтетические полимеры, кальцийфосфатная керамика, биостекла) [1, 2], ведется непрерывный поиск как новых биоматериалов, так и способов формирования имплантатов для замещения костных дефектов.

Современные методы получения остеопластических материалов во многом базируются на фундаментальных представлениях о физиологии и композиционной структуре межклеточного вещества костной ткани, состоящего из коллагеновых фибрилл и биологическим апатитом. Среди полимеров особый интерес представляют биосовместимые полисахариды - альгинат и желатин [3], из ФК - керамика на основе трикальцийфосфата (ТКФ) и октакальциевого фосфата (ОКФ), в силу того обстоятельства, что эти материалы обладают относительно высокой растворимостью в жидкостях организма, а ОКФ, будучи предшественником биологического апатита, способствует процессу биоминерализации формирующейся костной ткани [4]. Подобный состав конструктов приводит к возможности их многопрофильного использования: не только в качестве «простого» имплантационного материала, а также как биоконструкции, содержащей биологически активные молекулы (факторы роста) или лекарственные средства.

Разрабатываемые подходы получения биосовместимых трехмерных материалов основываются на технологии трехмерной печати, при которой биополимерный гидрогель низкой вязкости с лекарственным препаратом наносится через сопло или иглу одноразового шприца на охлаждаемую (от -55 до -85 °C) подложку.

Проведены исследования по созданию гидрогелей с антибактериальной \противоопухолевой активностью для печати трехмерных образцов на основе полисахарид - фосфат кальция. Изучено влияние состава композиционного материала на его структуру, пористость и механические свойства.

В основе получения биосовместимых трехмерных каркасов на основе полисахарид - фосфат кальция лежит разработка исходных чернил - гидрогелей, в которые на стадии смешения вводились лекарственные препараты – антибактериальные (Ванкомицин, Цефатоксим) и противоопухолевые (Доксорубицин) в необходимых концентрациях. Методом капиллярной вискозиметрии было установлено, что введение антибиотика в концентрациях 30. 50 и 70 масс. % и противоопухолевого препарата в концентрациях 1, 3 и 6 масс. % по отношению к сухому веществу не оказывает существенного влияния на значения вязкости и текучести гидрогеля, позволяя получать образцы методом трехмерной печати (рис.1). Механические свойства материалов на основе гидрогеля с антибактериальными\противоопухолевыми свойствами ухудшаются с ростом концентрации лекарственного препарата в гидрогеле.



Рис. 1

Микрофотографии трехмерных образцов, полученных методом трехмеррной печати на основе гидрогеля с введением 30% ванкомицина

Определение влияния на компонентный состав трехмерных образцов введения в гидрогель лекарственных препаратов определяли методом ИК-спектроскопии. Во всех исследуемых образцах в ИКспектрах присутствуют полосы, отвечающие v_1 , v_3 и v_4 модам колебаний фосфатных групп в интервалах волновых чисел 960, 1020-1120 см⁻¹ и 560-660 см⁻¹, соответственно (рис.2). Характерные полосы ванкомицина 1650, 1506, 1230 и 1047 см⁻¹ показывают, что введение антибиотика в гидрогель не приводит к изменению химического состава ванкомицина и не вызывает какого-либо заметного изменения в составе образцов.



Рис. 2

ИК-спектры поглощения образцов на основе полисахарид-фосфат кальция -1-а, б; с введенным в гидрогель ванкомицином – 2 а; с введенным в гидрогель доксирубицином – 2 б

ИК-спектры композиционных материалов на основе гидрогеля с введенным доксирубицином, по соответствующим ему полосам 1616, 1583, 1207 см⁻¹, так же подтверждают отсутствие изменения химического состава противоопухолевого препарата.

Таким образом в ходе работ был разработан подход получения функционально-ориентированных материалов основанный на технологии трехмерной печати, при которой биополимерная композиция низкой вязкости («чернила») содержит лекарственный препарат. Для гидрогелевых материалов, установлено влияние соотношения альгинат натрия – лекарственные препараты, оказываемое на процесс печати. Изучены физико - химические характеристики композиций на основе альгината натрия, желатина и октакальциевого фосфата с различными концентрациями лекарственных препаратов. Установлено, что при смешении компонентов системы остаются стабильными, а получаемые композиции можно отнести к низковязким. Введенные в них лекарственных препаратов не образуют осадков, что позволяет говорить о возможности создания гидрогелевых композиций для трехмерной печати указанной бикомпонентной системы. Изучена совместимость альгината натрия и лекарственных препаратов в одной композиции. Установлено влияние концентрации каждого компонента на свойства экспериментальных образцов трехмерного каркаса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, and S. M. Barinov. Investigation of Physicochemical and Biological Properties of Composite Matrices in a Alginate–Calcium Phosphate System Intended for Use in Prototyping Technologies during Replacement of Bone // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.
- 2. 2. A. A. Egorov, A. Yu. Fedotov, A. V. Mironov, V. S. Komlev, V. K. Popov, Yu. V. Zobkov 3D printing of mineralpolymer bone substitutes based on sodium alginate and calcium phosphate // Beilstein J Nanotechnol. 2016, Vol. 7, pp. 1794–1799.
- 3. 3. N. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // Regenerative Medicine, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.
- 4. A. Yu. Fedotov, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, V. K. Popov, S. M. Barinov, V. S. Komlev 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering // Inorg. Mater. Appl. Res., 2016, Vol. 7, pp. 240.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 15-13-00108).

НОВЫЙ ТИП НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ И ПРОФИЛАКТИКИ ДИСТРОФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СЕТЧАТКЕ ЧЕЛОВЕКА

A NEW TYPE OF NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR TREATMENT AND PREVENTION OF DISTROPHIC PROCESSES IN THE HUMAN RETINA

Фахранурова Л.И. Fakhranurova LI. Россия, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, LFakhranurova@gmail.com

Возрастная дегенерация макулы (ВДМ) третья причина потери зрения после катаракты и глаукомы в мире. Методы физиотерапевтического воздействия, применяемые для профилактики и лечения, основаны на применении специального оборудования в амбулаторных условиях и не обеспечивают в полной мере восстановления функциональной активности макулы. Это делает актуальной задачу разработки новых неинвазивных амбулаторных методов. Выполненный нами предварительный анализ показал, что фотобиомодулирующие светопреобразующие материалы одновременно способны защищать структуры глаза от вредного света в УФ, фиолетовом, синем диапазонах и при этом увеличивать долю биостимулирующего (фотобиомодулирующего) света в оранжево-красном и/или ближнем инфракрасном диапазонах.

Age-related macular degeneration (AMD) is the third cause of vision loss after cataract and glaucoma in the

world. The methods of physiotherapeutic treatment used for prevention and treatment are based on the use of special equipment in the hospital and do not fully restore the functional activity of the macula. This makes it urgent to develop new non-invasive outpatient methods. Our preliminary analysis showed that photobiomodulating light-converting materials are simultaneously able to protect the eye structures from harmful light in the UV, violet, blue bands and at the same time to increase the proportion of biostimulating (photobiomodulating) light in the orange-red and / or near-infrared ranges.

Возрастная макулярная дегенерация (ВМД, дистрофия сетчатки) - это хроническое заболевание, при котором поражается макула (это часть сетчатки, находящаяся на заднем полюсе глазного яблока). Основными причинами возникновения ВМД являются постепенный процесс старения организма и глаза в частности, травма, инфекционные, воспалительные заболевания глаз, высокая близорукость, наследственные причины, перенесенные офтальмологические операции, продолжительное и интенсивное воздействие прямых лучей солнечного света. Мы разрабатываем светопреобразующие материалы, которые должны одновременно защищать структуры глаза от вредного света в УФ, фиолетовом, синем диапазонах и при этом увеличивать долю биостимулирующего света в оранжево-красном и/или ближнем инфракрасном диапазонах. Первые наши пионерские светопреобразующие материалы были выполнены на основе традиционных микронных и субмикронных фотолюминофоров (редкоземельные соединения европия), люминесцирующие в красной области видимого света с пиком на 626 нм. С приходом "эры" применения квантовых точек мы проверили их эффективность по сравнению с матриеалами, содержащими фотолюминофоры. Предполагалось, что квантовые точки дадут большое преимущество в эффективности светопреобразования, и позволять расширить потенциальные области применения их в создании функциональных материалов для оптических устройств (линзы, солнцезащитные очки и пр.).

Нами было проанализированы изменения жизнеспособности и пролиферативной активности клеток культур глаза, вызванные облучением через различные светопреобразующие материалы. Первоначальной задачей также стояло изучить фотоповреждение глаза, поскольку нужна была адекватная модель ВДМ. Для этого было исследовано влияние света в синей (λmax=470 нм), фиолетовой (λmax=395 нм) и света большой интенсивности на жизнеспособность фибробластов линии NCTC clone L929, клеток роговицы (SIRC) и клетки пигментного эпителия сетчатки человека. Оценку жизнеспособности клеток проводили с использованием MTT-теста, окрашивания набором L-7007 LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit и анализируя конфлюентность клеток. Облучение, как в синей и фиолетовых участках спектра, так и большой интенсивностью света, вызывало явное угнетение жизнеспособности клеток всех клеточных культур по данным тестов.

Облучение светом через светопреобразующие материалы приводит к стимуляции жизнеспособности клеток.

Таким образом, мы показали, что фотоповреждение может приводить к дегенерации клеточных элементов сетчатки, в первую очередь ее рецепторов и клеток пигментного эпителия, также к значительному снижению жизнеспособности фибробластов и клеток роговицы глаза, а применение светопреобразующих материалов может приводить, не только защите данных клеток, но и к стимуляции жизнедеятельности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Московской области в рамках научного проекта № 17-44-500740 и при поддержке гранта Президента МК-1880.2017.7.

815

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ.

RESEARCH OF CONDITIONS OF FORMATION POROSITY CEMENTS IN THE SYSTEM OF CALCIUM PHOSPHATE – CALCIUM SULFATE.

Хайрутдинова Д.Р., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Антонова О.С., Баринов С.М. Khayrutdinova D.R., Smirnov V.V., Smirnov S.V., Antonova O.S., Barinov S.M. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, dvdr@list.ru*

Фосфаты кальция, как и сульфат кальция активно применяются в медицине в качестве материалов для регенерации поврежденной костной ткани. Сульфат кальция имеет высокую скорость биорезорбции, но использование его затрудняется в связи с невозможностью применения в зоне крупных дефектов костной ткани. Введение фосфата кальция как второго компонента позволяет управлять кинетикой биорезорбции. Так же для повышения остеокундуктивных свойств перспективным является получение высокопористых материалов в данной системе.

Calcium phosphates, and calcium sulphate are used extensively in medicine as a material for regeneration of damaged bone tissue. Calcium sulphate has a high rate of bioresorption, but it using is complicated because of impossibility of application in the area of large bone defects. The introduction of calcium phosphate as a second component allows to control the kinetics of bioresorption. Just to increase osteoconductive properties promising is obtaining highly porous materials in the system.

Фосфаты кальция (ФК) и сульфат кальция (СК) полуводный применяются в качестве материала для регенерации костной ткани более ста лет [1]. СК является биосовместимым, биорезорбируемым, остеокондуктивный материалом для пластики костной ткани [2]. Его применяют в стоматологии, ортопедии и травматологии [3]. Благодаря высокой скорости биорезорбции СК, происходит быстрая и эффективная регенерация потерянного участка кости. Однако недостатками использования таких материалов являются ограниченность объема необходимого пластического материала, трудоемкость оперативно-технических действий.

В связи с этим актуальным является переход к синтетическому фосфату кальция (ФК) в цементах, содержащих сульфат кальция. Для сохранения основного преимущества СК – быстрой скорости биорезорбции, вводимый ФК должен также быть биорезорбируемым. В связи с этим, наиболее перспективными фосфатными компонентами являются дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и трикальцийфосфат (ТКФ). Целью данной работы является исследование условий формирования пористых цементных материалов в системах дикальцийфосфат (ДКДФ) – СК и трикальцийфосфат (ТКФ) – СК (табл.1).

Технологию цементных материалов отрабатывали, исходя из требований по уровню pH готового материала (материал должен иметь pH в интервале 6,5-7,5) и времени схватывания 4-14 мин. Производили смешение компонентов (порошка и жидкости) в течение 1 минуты до получения цементного теста однородной консистенции, прессовали в тефлоновой форме диаметром 8 мм и затем проводили исследования на прочность, пористость, плотность и фазовый состав. Исследование на схватывание проводили по вдавливанию иглы прибора Вика в цементный камень. В качестве жидкой фазы использовали кислую жидкость с pH около 1,8-2,0, содержащую кислую соль. В процессе смешения к цементному раствору добавляли щелочные карбонатные соли. Это проводилось с целью увеличения пористости затвердевших цементов, а также снижения кислотности готовых материалов (достижения нейтральной pH среды). Пористость цементных материалов достигалась за счет выделения углекислого газа в процессе схватывания цементного теста с последующим твердением и образованием. В результате отработки технологии получения цементных

материалов получены высокопористые материалы, с пористостью до 63%.

Составы материалов для исследования пористости.

Таблица.1

Номер	Состав	Добавка
образцов		
1	80TKΦ/20CK	1
2	80TKΦ/20CK	2
3	20TKФ/80CK	1
4	20TKФ/80CK	2
5	50ДКДФ/СК	1
6	50ДКДФ/СК	2

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ **15-03-01729**А «Создание новых костных цементов на основе фосфатов и сульфатов кальция с селективной резорбируемостью для инженерии костной ткани: влияние физиологически важных катионных замещений на формирование микроструктуры и свойств».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Maeda, S. T., Bramane, C. M., Taga, R., Garcia, R. B., Moraes, I. G. D., & Bernadineli, N. Evaluation of surgical cavities filled with three types of calcium sulfate. // Journal of Applied Oral Science, 2007. V.15. №5. P. 416-419.
- Pietrzak W. S., Ronk R. Calcium sulfate bone void filler: a review and a look ahead //Journal of Craniofacial Surgery. 2000. V. 11. №. 4. P. 327-333.
- 3. Borrelli, J., Prickett, W. D., Ricci, W. M. Treatment of nonunions and osseous defects with bone graft and calcium sulfate //Clinical orthopaedics and related research. 2003. V. 411. P. 245-254.

МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ MODIFICATIONS OF NATURAL POLYMER CHITOSAN FOR USE IN BIOMEDICINE

Шагдарова Б.Ц, Зубарева А.А., Варламов В.П.

Shagdarova B.Ts., Zubareva A.A., Varlamov V.P.

Россия, Институт биоинженерии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук e-mail: shaqdarova.bal@gmail.com

Работа посвящена получению алкилированных и ацилированных производных хитозана, растворимых при нейтральных значениях pH. Изучены их физико-химические и различные биологические свойства в зависимости от заряда и степени замещения.

The work is devoted to obtaining alkylated and acylated derivatives of chitosan soluble at neutral pH. Their physicochemical and various biological properties were studied depending on the charge and degree of substitution.

Хитозан – производное природного полимера хитина. Этот полимер имеет ряд уникальных свойств: биодеградируемость, биосовместимость, низкая токсичность, благодаря которым он может применяться в области биологии и медицины [1]. Одним из недостатков хитозана является его ограниченная растворимость в воде, которая не позволяет использовать его в практических целях. Поэтому актуальной задачей является получение производных растворимых при нейтральных значениях pH.

Синтез производных хитозана возможен благодаря наличию у хитозана реакционноспособных аминогрупп, а также первичных и вторичных гидроксильных групп. Способы получения таких производных

разнообразны. Были использованы два подхода: алкилирование глицидилтриметиламмоний хлоридом в водной среде и ацилирование янтарным ангидридом в водноорганической среде уксусная кислота (1%)/метанол [2,3]. При введении в молекулу хитозана четвертичных аммониевых групп больше 80%, он становится растворим в широком диапазоне pH в концентрации ≥100 мг/мл, при меньших степенях замещения растворимость при pH 7.4 варьируется от 2 до 28 мг/мл. N-сукцинил хитозан растворяется при значениях pH ниже 4.5 и выше 7.0. О-сукцинил хитозан немного уступает по растворимости N-сукцинил хитозану.

Кватернизированные производные хитозана находят широкое применение в биомедицине. Например, они обладают высокой антибактериальной активностью и могут использоваться в качестве антибактериальных агентов [1]. Интересно направление изучающее использование производного как антидота для нейтрализации активности гепаринов. Высокий положительный заряд в сумме с ацильными заместителями (C6, C4, C3) используется для создания мукозальных лекарственных средств, а также такие производные хитозана могут использоваться как вектора для трансфекции [4]. Сукцинильные производные хитозана в основном применяются для разработки систем доставки ферментов, противоопухолевых средств и терапевтических агентов [3].

Нами изучаются вышеперечисленные аспекты применения рассматриваемых производных. Большое внимание уделяется механизмам проникновения в клетку и их токсичности в зависимости от заряда (кватернизированные – положительно заряженные, сукцинильные – отрицательно заряженные), от степени замещения, из чего можно сделать вывод о биосовместимости хитозановых материалов [5-7].

Синтез производных хитозана осуществлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 16-14-00046). Исследование способности производных хитозана осуществлять трансфекцию поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 17-34-80027)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Хитозан / Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н. Варламова В.П. Москва: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. 593 с.
- 2. Шагдарова Б.Ц., Ильина А.В., Варламов В.П. Антибактериальная активность алкилированных, ацилированных производных низкомолекулярного хитозана // Прикладная биохимия и микробиология. 2016. Т.52. №2. с 237-241;
- Balzhima Ts. Shagdarova, Alla V. Ilyina, Sergey A. Lopatin, Vladimir P. Korobov, Larisa M. Lemkina, Valery P. Varlamov Formation and characterization of succinoyl chitosan particles loaded with warnerin // Progress in the Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives, 2015. V. XX. P. 246-253. DOI: 10.15259/PCACD.20.24;
- Sankov V., Shagdarova B., Chudakov D., Reshetov P., Grechikhina M., Zubareva A., Varlamov V., Esipov R., Zubov V. and Svirshchevskaya E. Synthesis and Evaluation of Chitosan Derivatives for Large Size DNA Delivery Organic & Medicinal Chem IJ 1(5): OMCIJ.MS.ID.555572 (2017);
- 5. ZubarevaA. A., ShcherbininaT. S., Varlamov V. P. and E. V. Svirshchevskaya Intracellular sorting of differently charged chitosan derivatives and chitosan-based nanoparticles Nanoscale, 2015, 7, 7942;
- 6. Anastasia A. Zubareva, Balzhima Ts. Shagdarova, Valery P. Varlamov, Elena V. Svirshchevskaya Cell binding and penetration of quaternized chitosan derivatives // Progress in the Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 2016. V. XXI. P. 217-223, DOI: 10.15259.PCACD.21.23.;
- 7. Zubareva A., Shagdarova B., Varlamov V., Kashirina E., Svirshchevskaya E. Penetration and toxicity of chitosan and its derivatives European Polymer Journal (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.021.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФАБРИКАЦИИ МИКРОСФЕР ДЛЯ ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ MICROSPHERE FABRICATION FOR DRUG SUBSTANCE ENCAPSULATION

Шпичка А.И.¹, Минаев Н.В.², Дудова Д.С.², Шавкута Б.С.², Тимашев П.С.^{1,2} Shpichka A.I.¹, Minaev N.V.², Dudova D.S.², Shavkuta B.S.², Timashev P.S.¹²

1 Россия, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова 2 Россия, Институт фотонных технологий, ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН

ana-shpichka@yandex.ru

Разработка нового способа инкапсулирования термолабильных лекарственных веществ является актуальной задачей для фармацевтической промышленности. Нами разработан новый способ фабрикации микросфер из полилактида с использованием лазерных методов структурирования (двухфотонная полимерзация, микрорепликация) и изучены их механические свойства. Было показано отсутствие их цитотоксического воздействия. Этот метод будет использован для инкапсулирования инсулина, что ляжет в основу первых отечественных пероральных лекарственных форм инсулина с пролонгированным действием.

New method of thermolabile drug encapsulation is an appealing goal for pharmaceutical industry. We developed a novel method of polylactide microsphere fabrication via laser structuring methods (two-photon polymerization, microreplication) and studied microsphere mechanical properties. We showed that microspheres possess no cytotoxicity. This method will be used to encapsulate insulin that is crucial to develop the first prolonged peroral insulin dosage form in our country.

Проблема получения неинъекционных лекарственных препаратов на основе белков, в частности инсулина, является одной из важнейших задач современной фармацевтической промышленности. В настоящее время ведутся активные разработки в данном направлении и созданы ингаляционные (спреи), пероральные (капсулы) лекарственные формы инсулина и системы доставки на основе полимерных наночастиц. Однако большинство из них только проходят доклинические испытания или перешли к I и II фазам клинического исследования и не имеют широкого распространения в клинической практике. Более того, одним из существенных их недостатков является отсутствие пролонгированного действия. В связи с этим актуальна разработка подхода получения пероральной лекарственной формы инсулина, обладающей пролонгированным действием. Цель работы заключается в использовании лазерных методов структурирования материалов для формирования высокоточных форм различной архитектоники, которые в дальнейшем могут быть использованы для формирования биодеградируемых микросфер, однородно наполненных лекарственным веществом на примере инсулина.

Формирование микросфер было нами осуществлено методом микрорепликации. Трехмерные структуры с субмикронным разрешением были выполнены методом нелинейной оптической наностереолитографии, основанной на двухфотонной полимеризации (2ФП) реакционноспособных материалов. Инициирование процесса полимеризации основано на нелинейном двухфотонном поглощении луча фемтосекундного лазера, сфокусированного в объем полимера, Ormosil. Изменение фокусного расстояния в соответствии с разработанной нами компьютерной моделью приводило к формированию трехмерных структур (Рис.1а). В отличие от традиционных методов создания трехмерных моделей (лазерной стереолитографии, трехмерного принтинга и лазерного отжига) с помощью метода 2ФП можно получать трехмерные структуры с разрешением ниже, чем граница дифракции. Затем сформированные структуры были использованы в качестве матрицы, с которой была снята негативная реплика с применением полидиметилсилоксана (Рис.16). Эта негативная реплика была заполнена раствором полилактида с метакрилатными группами дихлорметане С добавлением 1% фотоинициатора 4.4'-В

819

бис(диметиламино)бензофенон и помещена в вакуумную камеру для удаления пузырьков воздуха. Образец облучали УФ-светом (365 нм; U = 3,5 B, I = 0,6 A) в течение 15 минут через кварцевое стекло, что приводило к полимеризации материала. Изучение поверхностных и прочностных характеристик микросфер было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа Nanoscope, оснащенного методом PeakForceQNM, позволяющим строить карты распределения механических характеристик и адгезионных сил. Нами было осуществлено исследование цитотоксичности используемых материалов для фабрикации микросфер в условиях in vitro с использованием LDH и MTT-тестов, и было показано отсутствие их токсического воздействие на клетки.



Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия трехмерной матрицы, полученной с использованием установки 2ФП (а), и ее силиконовой негативной реплики (б).

Полученные результаты могут служить основой для фармацевтической разработки новых лекарственных препаратов пролонгированного действия из термолабильных дорогостоящих лекарственных веществ и первого в России и мире перорального лекарственного препарата инсулина длительного действия, что позволит снизить зависимость внутреннего рынка от импорта зарубежной продукции компаний «Nova Nordisk», «Sanofi-Aventis» и «Eli Lilly» и представить новый продукт на мировой фармацевтический рынок.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 17-34-80151\17.

Секция 8

Материалы и технологии для зеленой химии

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ДЖАРЛЫ

Аббасов В.М.¹, Микаилова А.Дж.²

1 - Институт Нефтехимических Процессов имени академика Юсифа Мамедалиева НАНА, пр. Ходжалы 3, АZ 1025, Баку, Азербайджан 2 - Институт Радиационных Проблем НАНА, Б. Вахабзаде 9, АZ 1143, Баку, Азербайджан

E-mail: mikayilova.a.c@gmail.com

В Азербайджане имеется многочисленных источников термальных вод. Но фактически тепловая энергия этих вод не используется. Тепловые воды выходят из-под земли с температурой 45°С - 94°С. Самая высокая температура в термальных водах в Азербайджане наблюдается в скважине Джарлы. Температура этих вод ≥ 94°С. При изучении химического состава этих термальных вод были получены ниже следующие результаты: Na - 0,21%; K – 0,24%; Mg – 0,32%; Ca – 0,24%; HCO₃ - 0,15%; Cl – 2,15%; Fe – 0,003% и были обнаружены следы Cu и Zn. В предлагаемых образцах термальных вод не были обнаружены ионы SO₄^{2−}. Жесткость этих вод является жесткость гидрокарбонатным.

Благодаря использованию термальных вод Джарлы, возможно исключить использование нефть и газ в теплицах как топлива. Единственная проблема использование этой воды проблемы его образование накипи и коррозия. Что бы решит проблему образование накипи и коррозии в трубах при использовании термальных вод Джарлы, мы использовали многофункциональный реагент Абшерон-2017. Было определено, что при использовании этого реагента расходом 200г/м3. Внутренняя поверхность трубы, транспортирующей воду, защищаются от коррозии ≥ 90% и ликвидирует образование накипи на 100%.

Результаты исследования показывают, что при использовании Джарлинских термальных вод на 10 гектарах в парниках можно выращивать качественный сельскохозяйственный урожай. Это, как источник альтернативный энергии, при эффективном использовании термальных вод в тоже время ликвидирует дымовые газы, выпускаемые в атмосферу. Проводится испытание предлагаемого метода с применением и других термальных вод страны.

«ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ГЛИКОЛИЗА ВТОРИЧНОГО ПЭТФ» «THE STUDY OF THE PROPERTIES OF THE PRODUCT OF THE GLYCOLYSIS OF RECYCLED PET »

Александрина А.Ю., Райко Е.С., Попова В.А.

Alexandrina A. J., Rayko, E. S., Popova V. A.

Россия, Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», kate_rayko@mail.ru, alla_aleksandrina@mail.ru.

Аннотация

В данной работе подробно исследуются свойства продуктов гликолиза вторичного ПЭТФ. Тема является весьма актуальной, так как можно получать промышленно значимые продукты на основе мономеров, олигомеров, которые получаются в результате деструкции ПЭТФ. Данный метод является весьма энергоемким и позволяет получать широкий спектр полупродуктов для дальнейшей переработки. Приведена методика проведения гликолиза в присутствии катализатора и реализация ее в лабораторных условиях.

Abstract

In this work, the paper examines the properties of the products of glycolysis of recycled PET. The theme is very relevant, as it is possible to obtain industrially significant products on the basis of monomers, oligomers, which result from degradation of PET. This method is very energy intensive and provides a wide range of intermediates for further processing. Given the methodology of glycolysis in the presence of a catalyst and its

implementation in the laboratory.

Совершенствование технологии полимеров привело к проникновению пластиков во многие сферы быта и производства, что, с одной стороны, привело к повышению комфортности жизни, с другой – сформировало проблему утилизации полимерных отходов. В структуре полимерных отходов лидирующие позиции занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – термопластик, относящийся к классу сложных полиэфиров, представляющий собой линейный полимер – продукт поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. С учетом постоянного роста абсолютного количества ПЭТ-отходов совершенствование существующих и появление новых технологий переработки, ужесточение требований к экономии ресурсов, а также проблемы экологии, вопросы рециклинга ПЭТФ требуют современных решений.

В процессах химического рециклинга ПЭТФ-сырье подвергается деполимеризации при взаимодействии с химическими веществами путем алкоголиза, гидролиза, аминолиза – в зависимости от типа химического деструктирующего агента. Эти методы достаточно энергоемки, требуют высокотехнологичного оборудования, однако дают возможность использовать сырье более низкого качества и получать широкий спектр полупродуктов для дальнейшей переработки. Актуальным является совершенствование методов химического рециклинга ПЭТФ-отходов и получение промышленно значимых продуктов на основе мономеров и олигомеров, полученных в результате деструкции ПЭТФ.

Целью работы является оптимизация процесса гликолиза в ПЭТФ и исследование свойств продуктов его продуктов.

Деструкцию ПЭТФ методом гликолиза проводили в трехгорлой колбе, снабженной термометром, холодильником и механической мешалкой при определенном массовом соотношении ЭГ/ПЭТФ в присутствии катализатора.

Исследование гликолиза ПЭТФ в присутствии катализатора в температурном интервале 140-180 °С показало, что с повышением температуры деструкции происходит закономерное сокращение времени реакции и увеличение конверсии в ПЭТФ. Увеличение концентрации катализатора также приводит к снижению времени деполимеризации. Результаты двухфакторного эксперимента позволили построить двухфакторную модель зависимости конверсии в ПЭТФ от температуры процесса и содержания катализатора.

Проведенные комплексные исследования позволили оптимизировать процесс утилизации ПЭТФ бытовых отходов и показать принципиальную возможность получения присадок к маслам на основе бытовых ПЭТФ-отходов.

«ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПЭТФ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ» «WOOD-POLYMER COMPOSITE BASED ON RECYCLED PET AND ITS PROPERTIES»

Александрина А.Ю., Абдрахманова М.Ж., Чеботарева К.В.

Alexandrina A. J., Abdrahmanova M.Zh., Chebotarev K.V.

Россия, Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»,

alla_aleksandrina@mail.ru. exustio@yandex.ru, chebotareva_ksenya@mail.ru.

Аннотация

В данной работе подробно исследуются свойства древесно-полимерного композита на основе вторичного ПЭТФ. Тема является весьма актуальной, так как разработка новых композиционных материалов на основе отходов ПЭТФ стимулирует увеличение объемов их вторичной переработки, способствует экономии энергии и рациональному использованию ценного углеводородного сырья.

Разработаны и получены образцы древесно-полимерных композитов (ДПК) с различным содержанием в ПЭТФ. Проведены исследования плотности, набухания, водопоглощения, предела прочности при изгибе полученных образцов ДПК.

Abstract

In this work, the paper the properties of a wood-polymer composite based on secondary PET are studied in detail. The topic is very relevant, as the development of new composite materials based on PET waste stimulates an increase in the volume of their recycling, contributes to energy saving and the rational use of valuable hydrocarbon raw materials.

Samples of wood-polymer composites (DPC) with different content in PET have been developed and obtained. Studies were made of the density, swelling, water absorption, ultimate strength at bending of the obtained DPC samples.

В структуре полимерных отходов важнейшее место занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ). По итогам 2016 г. объем мирового сбора для вторичной переработки составил 11.2 млн. т. В России по итогам 2016 г. потребление вторичного ПЭТФ (геПЭТФ) составило около 177 тыс. т, из них на внутренний сбор пришлось 90 %, причем почти 100% импорта пришлось на ПЭТ-хлопья для производства полиэфирного волокна.

Разработка новых композиционных материалов на основе отходов ПЭТФ стимулирует увеличение объемов их вторичной переработки, способствует экономии энергии и рациональному использованию ценного углеводородного сырья.

Разработаны и получены образцы древесно-полимерных композитов (ДПК) с различным содержанием в ПЭТФ. Проведены исследования плотности, набухания, водопоглощения, предела прочности при изгибе полученных образцов ДПК. Выявлено, что увеличение содержания вПЭТФ способствует повышению прочности ДПК при статическом изгибе и снижению набухания и водопоглощения. По основании экспериментальных данных построена модельная зависимость предела прочности образцов при изгибе от содержания в ПЭТФ.

Указанные зависимости позволяют рекомендовать древесно-полимерные композиты вместо традиционных экологически небезопасных ДСП, содержащих в качестве связующего фенолформальдегидные смолы. Дополнительное исследование звукопоглощающих свойств полученных образцов ДПК свидетельствуют о возможности использования последних в качестве акустических модулей.

БЕССВИНЦОВЫЕ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ LEAD-FREE GLASS WITH HIGH REFRACTIVE INDEX FOR OPTICAL INSTRUMENTATION

Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Alexeev R.O., Savinkov V.I., Sigaev V.N. Россия, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», alexeev-roma@mail.ru

Синтезированы и исследованы стекла лантано-алюмоборосиликатной системы в широкой области составов при фиксированном содержании La₂O₃ 27 мол. %. Определена область стеклообразования в пределах: SiO₂ (15 – 55 мол. %), Al₂O₃ (3 – 25 мол. %), B₂O₃ (7 – 40 мол.%). Установлены составы с наилучшими технологическими свойствами, минимальной кристаллизационной способностью и высокими значениями показателя преломления.

The glasses of the lanthanum-aluminoborosilicate system have been synthesized and studied in a wide range of compositions with a fixed La_2O_3 content of 27 mol. %. The glass formation region was determined within the limits of: SiO₂ (15 - 55 mol. %), Al₂O₃ (3-25 mol. %), B₂O₃ (7-40 mol. %). Formulations with the best technological properties, minimal crystallization ability and high refractive index values are established.

Одной из актуальных задач современного оптического приборостроения является создание новых стекол для оптических приборов с лимитированной массой. Поэтому весьма актуальны разработки высокопреломляющих стекол с уменьшенной плотностью.

Для получения высокопреломляющих стекол традиционно применяются свинецсодержащие компоненты для обеспечения необходимого значения показателя преломления. Однако, свинец – один из наиболее токсичных металлов и поэтому загрязнение окружающей среды свинцом и его соединениями считается опасным фактором вредного воздействия на экологию и здоровье человека. В связи с этим в последнее десятилетие в странах Европейского Союза усилился процесс ужесточения экологических стандартов. Хотя в России переход предприятий на экологичные технологии не является обязательным, перспективы освоения зарубежных рынков и создание конкурентоспособной продукции диктуют необходимость развития технологий бессвинцовых стекол, чем и обусловлена актуальность данного исследования. Перспективным направлением в этой области является замена оксида свинца на менее токсичные сырьевые компоненты, обеспечивающие повышение коэффициента преломления при относительно невысокой величине плотности: оксид лантана (La₂O₃), оксид ниобия (Nb₂O₅), оксид титана (TiO₂) и др. при введении их в матрицу стекла.

В качестве стеклообразующей системы для оптического стекла традиционно используется силикатная и боросиликатная матрица, которая позволяет в широких пределах вводить модифицирующие добавки, обеспечивающие требуемые параметры. Нахождение оптимальных составов стекол для введения в них модифицирующих компонентов, повышающих оптические характеристики, требует и разработки методов их получения. Стекла должны обладать низкой склонностью к кристаллизации и высокой химической устойчивостью. Алюмоборосиликатная система хорошо зарекомендовала себя в качестве стеклообразующей системы для получения стекол химически и радиационно-устойчивых, а также обладающих низкой склонностью к кристаллизации. Она известна и в оптическом стекловарении при получении оптических стекол марки СТК (сверхтяжелые кроны) и специальных магнитооптических стекол с высоким содержанием оксидов редкоземельных элементов. Однако увеличение концентрации нестеклообразующего оксида приводит к повышению кристаллизационной способности стекла и увеличивает связанные с этим технологические сложности получения воспроизводимых результатов [1].

На основании вышеописанных данных для разработки составов стекол с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами была выбрана четырехкомпонентная лантаноалюмоборосиликатная система. Исследование производилось В широкой области составов алюмоборосиликатной системы с постоянным содержанием оксида лантана 27 мол.%. Методом последовательной замены оксидов матрицы стекла были синтезированы опытные образцы стекол и подобраны составы, характеризующиеся оптимальными технологическими характеристиками и низкой кристаллизационной способностью. Используя полученные результаты и ранее проведенные исследования [2], была определена область стеклообразования в лантаноалюмоборосиликатной системе, содержание компонентов в которой варьируется в пределах: SiO₂ (15 – 55 мол. %), Al₂O₃ (3 – 25 мол. %), B₂O₃ (7 – 40 мол.%) и при фиксированном содержании La₂O₃ (27 мол. %).

В качестве сырьевых материалов использовали реактивы SiO₂, Al(OH)₃, H₃BO₃ и La₂O₃ категории не ниже X4. Варка стекол проводилась в корундовых тиглях с расчетом шихты на 30 г стекломассы при температуре

1450°С в электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями. Длительность выдержки при максимальной температуре не превышала 2 ч. Выработка стекол осуществлялась литьем в форму на разогретую металлическую подложку. Отжиг стекол проводился в муфельной печи с выдержкой при температуре 650°С в течение 4 ч и инерционным охлаждением.

В таблице 1 представлены характеристики составов, полученных в области стеклообразования, такие как, плотность, показатель преломления и температура стеклования Т₉, определенная с помощью дилатометрического метода. Изучение кристаллизационной способности исследуемых стекол методом политермического анализа в градиенте температур показало, что составы, полученные в области стеклообразования, не проявляют склонности к кристаллизации при термообработке вплоть до 900°С.

Номер состава	Плотность р, г/см ³	Показатель преломления n _D	T _g , ℃
LABS 000	4,31	1,7595	733
LABS 001	4,08	1,7207	742
LABS 003	3,99	1,7212	720
LABS 004	4,17	1,7313	771
LABS 005	4,10	1,7374	698
LABS 007	3,96	1,7050	777
LABS 010	4,13	1,7306	808

Таблица 1 – Характеристики исследуемых составов в области стеклообразования

Известно, что плотность и показатель преломления являются аддитивными величинами. Однако, в исследуемой системе наблюдается отклонение от линейной зависимости указанных параметров в области концентрации оксида бора 13-16 мол. %, что связано с изменением структуры стекла (борная и алюмоборная аномалия).

Полученные составы стекол в четырехкомпонентной системе характеризуются повышенным показателем преломления n_D = 1,70 – 1,75 и значением плотности от 3,96 до 4,31 г/см³. Разработанные стекла обладают низкой кристаллизационной способностью, а также оптимальными для производства оптического стекла технологическими свойствами. Таким образом, использование алюмоборосиликатной системы с высоким содержанием La₂O₃ (27 мол. %) дает возможность для разработки новых составов стекол для оптического приборостроения, имеющих высокие оптические характеристики.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Зарубина, Т.В., Г.Т. Петровский Отечественные магнитооптические стекла // Оптический журнал. 1992. №11, С. 48-52.
- Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Лантаналюмоборосиликатные стекла с высоким показателем преломления для светоотражающих микрошариков // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т.30, №7, С. 11-13.

ЦЕЛЛЮЛОЗА, КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН CELLULOSE AS A MATERIAL FOR THE FABRICATION OF COMPOSITE NANOFILTRATION MEMBRANES

Анохина Т. С., Плешивцева Т.С., Игнатенко В. Я., Костюк А. В., Юшкин А. А., Ильин С. О., Антонов С. В., Волков А. В. Anokhina T.S., Pleshivtseva T. S., Ignatenko V. Ya., Kostyuk A. V., Yushkin A. A., Ilyin S. O., Antonov S. V., Volkov A.V. *Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, tsanokhina@ips.ac.ru*

Исследовано применение целлюлозы для получения композиционных нанофильтрационных мембран. Целлюлозу растворяли в ионных жидкостях и в смесях ионных жидкостей с сорастворителем – диметилсульфоксидом (ДМСО). Изучено влияние добавки сорастворителя к ионной жидкости на время растворения целлюлозы и на вязкость формовочного раствора. Барьерные свойства полученных целлюлозных композиционных нанофильтрационных мембран охарактеризованы с точки зрения проницаемости полярного апротонного растворителя – диметилформамида (ДМФА) – и коэффициентов задержания, растворенных в нём анионных красителей.

Cellulose was applied as a basic material for fabrication of composite nanofiltration membranes. Cellulose was dissolved in ionic liquids and in mixtures of ionic liquids with cosolvent (DMSO). The effect of the cosolvent addition to the ionic liquid on the dissolution time of the cellulose and on the viscosity of the molding solution was studied. The barrier properties of the obtained cellulose composite nanofiltration membranes are characterized from the point of view of the permeability of the polar aprotic solvent (DMF) and the rejection of the dissolved anionic dyes.

Нанофильтрация органических сред является технологией, способной решать многие разделительные задачи. Для успешной и эффективной реализации процесса нанофильтрации используемая мембрана должна обладать механической и химической стабильностью в органических средах, демонстрировать высокие значения удерживания целевых компонентов и транспорта растворителя [1-2]. В связи с этим в последние годы большой интерес вызывает такой полимер, как целлюлоза.

Целлюлоза представляет собой наиболее распространенное органическое вещество в природе, является гомополисахаридом, образующимся в растениях в результате сложных биохимических превращений. Наличие в структуре водородных связей делает целлюлозу химически устойчивой к большинству органических растворителей. В то же самое время, это достоинство существенно усложняет переработку и формование мембран на ее основе из-за достаточно ограниченного круга систем растворителей. Большинство из них характеризуются токсичностью и трудностью регенерации растворителя. В этой связи в мире активно развиваются подходы по применению альтернативных растворителей, в первую очередь, ионных жидкостей (ИЖ).

В работе был изучен процесс растворения целлюлозы в ИЖ ([Bmim]OAc, [Emim] OAc, [Emim]Cl) и в смеси ИЖ с сорастворителем – ДМСО. С целью оценки перспектив создания композиционных мембран для нанофильтрации апротонных растворителей из формовочных целлюлозных растворов, были получены значения проницаемости ДМФА и коэффициентов задержания анионных красителей Orange II (MM = 350 г/моль) и Remazol Brilliant Blue R (MM = 626 г/моль).

На примере растворения 8% целлюлозы в чистых [Bmim] OAc, [Emim] OAc, [Emim]CL и в смеси этих ИЖ с ДМСО с соотношением ИЖ:ДМСО=1:1 при температуре 80 °C продемонстрировано, что добавление такого количества сорастворителя приводит к снижению времени растворения почти в 2-3 раза. Следует отметить, что без ИЖ целлюлоза в ДМСО не растворима. Таким образом, можно сделать вывод, что ДМСО

способствует набуханию целлюлозы, в результате чего происходит частичный разрыв внутри- и межмолекулярных водородных связей с сольватацией гидроксильных групп молекулами растворителя.

Для целлюлозных композиционных мембран, созданных из формовочных растворов, были получены нанофильтрационные характеристики. Показано, что по мере увеличения концентрации целлюлозы в формовочном растворе проницаемость ДМФА уменьшается, а коэффициент задержания увеличивается. Наибольшие значения коэффициентов задержания были получены для мембраны с концентрацией целлюлозы 14%. Коэффициент задержания Orangell составлял 50%, а коэффициент задержания Remazol Brilliant Blue R – 88%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-08-00499 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Царьков С.М., Юшкин А.А., Волков А.В. // Нанофильтрация органических сред. 2008. С. 540.
- 2. Паращук В.В., Волков А.В. // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2008. Т. 37. № 1.

КРАСНЫЙ ШЛАМ – ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТООБРАЗУЮЩИХ МАСС RED MUD - TECHNOGENIC RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF CATALYSIS-FORMING MASSES

Гахраманова Е.Б., Джафарова С.Т., Ахмедов М.М., Агаев А.И. Gahramanova E.B., Jafarova S.T., Agayev A.I., Ahmadov M.M. *rsevil7@qmail.com*

Институт Катализа и Неорганической химии им.М.Нагиева НАН Азербайджана Academician M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS of Azerbaijan

Рассмотрена возможность применения техногенного сырья - красного шлама для получения эффективных катализатообразующих масс по извлечению серы. Установлен оптимальный технологический режим извлечения серы при переработке серосодержащих неорганических соединений (H₂S+COS). Показана перспективность утилизации красного шлама с одновременной утилизацией серосодержащих отходящих газов.

The possibility of using technogenic raw materials - red mud for the production of effective catalyst-forming masses for sulfur recovery is considered. The optimal technological regime of sulfur recovery during processing of sulfur-containing inorganic compounds (H_2S + COS) is established. The prospects of recycling of red mud with simultaneous utilization of sulfur-containing waste gases are shown.

Отдельным большим разделом утилизации техногенных месторождений является переработка красных шламов. Данный вид отходов является результатом работы предприятий по производству алюминия. За годы работы предприятий скапливаются миллионы тонн отходов, занимающих сотни гектаров территории и загрязняющих окружающую среду и грунтовые воды.

Однако, корень проблемы заключается не в постоянном увеличении из-за роста производства алюминия (вырос на 6.7% в 2015г) объемов отходов, а скорее в отсутствии технологии масштабного использования их как ценного вторичного сырья. Данная проблема связана со сложным комплексом физикохимических свойств красного шлама (КШ).

Известно, что в КШ содержатся оксиды железа, титана, алюминия, а также щелочно-земельных металлов. Данные компоненты являются активными компонентами катализаторов по извлечению серы из
отходящих серосодержащих газов.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по созданию контактных масс на основе КШ и использование их в процессе катализа по извлечению серы из отходящих газов.

Создана катализатообразующая масса на основе КШ и природного алюмосиликата – слоистого монтмориллонита-бентонита (Б). Оптимальные структурно-механические свойства контактов наблюдаются при следующем составе: КШ – 80-90; бентонит – 20-10 мас.%.

Контакты исследованы в процессе переработки серосодержащих неорганических соединений (H₂S+COS) с извлечением серы. Исследовано влияние минералогического состава КШ, компонентного состава катализатора и предварительной восстановительной обработки на их активность в процессе Клауса. Установлено, что катализатор КШБ имеет широкий температурный диапазон работы (225-300°C) при объёмных скоростях 500 - 1000ч⁻¹. При выбранных условиях проведения процесса извлечение серы составило 90,9-93,7% при 1000ч⁻¹. Контакты до и после катализа охарактеризованы методами РФА, ТГ, ДТА, ИКС, элементного анализа.

Кроме того, исследована возможность применения данного катализатора в процессе «Сульфрен». Исследования проведены со следующим составом газа: сероводорода – 3,84, диоксида серы – 8,96%. Объёмная скорость – 1000ч⁻¹, фракция катализатора КШБ - 2-3 мм. Количество катализатора – 25 г. Температура в реакторе 130-150°С. Сероемкость по сероводороду составила 66%, что свидетельствует о возможности его применения в данном процессе.

Таким образом, в связи с ужесточением экологических требований создание катализатообразующих масс для извлечения серы из отходящих серосодержащих газов можно считать весьма перспективным направлением по утилизации красного шлама и серосодержащих отходящих газов.

АДДИТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕЗОСТРУКТУР КАК НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СЕНСОРНЫХ МЕЗОФЛЮИДЫХ ЧИПОВ В КОНТЕКСТЕ МИКРОКРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

"ADDITIVE MANUFACTURING" OF SELF-ORGANIZED CRYSTAL STRUCTURES AS NOVEL MATERIALS AND SENSOR MESOFLUIDIC CHIPS BASED ON LBLG (LAYER-BY-LAYES GROWTH) & THEIR MICROCRYSTALLOMORPHOLOGICAL ANALYSIS

Градов О.В.

Gradov O.V.

Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Россия, Москва, 119334, В-334, Ленинский пр., д. 38, кор. 2.

E-mail: gradov@chph.ras.ru / gradov@center.chph.ras.ru

Нами предлагается качественно новый подход, объединяющий синтез материала чипа и формирование reoметрии чипа, управляемой физико-химическими свойствами материала, не отделимыми для заданных условий получения от конкретной геометрии, определяющейся по критериям и принципам кристаллографии и микрокристалломорфологического анализа. При этом проблемы сборки чипов заменяются проблемами роста слоев и покрытий на подложках, а формирование многослойного материала обеспечивает придание чипу программируемых в соответствии с количеством и геометрией слоев-преобразователей свойств. Геометрия чипа / поверхности оптимизируется путем минимизации свободной энергии в ходе консервативной LBL-самоорганизации.

Важнейшим и наиболее очевидным концептуальным отличием аддитивных технологий от субтрактивных технологий прошлого, как известно, является послойное добавление массы (additive mode) в заданной геометрии на наложенный ранее слой вместо отделения ненужной для данной геометрии части массы, вычитаемой из массы трехмерной заготовки (subtractive). В рамках данного классического определения под аддитивными технологиями в генеральном физическом смысле термина (lat.: *sensu lato*) могли бы пониматься также: нанесение атомных слоев для инжиниринга сложных структур на поверхности [1]; эпитаксиальная многослойная сборка интеркаляционных соединений и гетероструктур на поверхности [2]; формирование и электрохимическая регуляция металлокластерных молекулярных слоев на электрохимически активных и заданных кристаллографических поверхностях металлов [3]; послойный рост при молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности металлов, сплавов [4]; молекулярно-слоевое нанесение при росте многослойных полимерных пленок [5], в том числе при седиментации и иных консервативных механизмах самосборки; послойное формирование структур ионным распылением и иными ионными техниками [6,7]; обработка конъюгированных полимеров на молекулярном уровне с использованием коньюгированных полиионов в качестве мишеней и агентов действия, изменяющих ход формирования и свойства слоев [8]; управление синтезом многослойных пленок методами управляемых излучением «командных слоев» в технологиях пленок Ленгмюра / Ленгмюра-Блоджетт [9]; послойное адсорбционное формрования многих типов полиэлектролитных пленок [10]; и т.д.

Принципиальным физическим отличием подобных естественных механизмов от техник аддитивной технологии является то, что микроструктурное упорядочение в них проводится в результате программирования последующих слоев микроструктурой предшествующих слоев и / или действием внешних энергетических источников, выполняющих функцию накачки для самоорганизации структур в локальных областях (в методах, основанных на облучении сред и термодинамической неоднородности темплатирующей" или каталитической поверхности), в то время как формирование структур в технологических операциях, преобразующих среду / материал в изделие управляется аппаратурно. Следовательно, системотехническим отличием формирования данных структур как послойно формируемых (т.е. «аддитивных») материалов от технологически-рациональных методов промышленного формирования структур является факт отсутствия управляющего звена, позволяющего регулировать геометрию слоев и фигур, формируемых на их основе, в естественных физических условиях получения, и его наличие в промышленных методах формирования объектов. В компьютерно-опосредованных техниках (цепочке CAD-САМ-САЕ) форма структур задается из файла САПР, содержащего условия и характеристики воздействия на материал инструмента (агента, тратящего энергию). Энергия в стандартных процессах самосборки / самоорганизации, в том числе в синергетике твердого тела и термодинамике сборки многослойных материалов также, естественно, утилизируется, но равновесные фазовые переходы при кристаллизации интерпретируют как консервативную самоорганизацию, а при фазовых переходах в неравновесных системах (часто – в частично-упорядоченных средах) речь идет о процессах диссипативной самоорганизации. Структуры в указанных случаях получаются качественно различными в силу разницы факторов и уровней упорядочения вещества, то есть разных формализмов и структур управления процессом.

В силу этого притягательным является аддитивное совмещение формирования структур многослойного материала, из которого формируется изделие, и микроструктуры изделия, без разделения процессов в пространстве и времени и внедрения субтрактивных операций в ход технологического процесса. Особенно это характерно для многих сенсоров и аналитических чипов, в которых селективно нанесенные дополнительные слои обеспечивают новые методы измерений и новые типы аналитического сигнала измерительного устройства [11-12]. Однако все существующие технические приложения самоорганизации в микроэлектронной отрасли, как в физике твердого тела, так и в физике частично упорядоченных сред [13-17], оперируют управляемыми извне элементами самоорганизации материала, но не базируют на этом метод формирования конечного продукта, то есть самоорганизация не является «самоуправляемой» в аспекте формирования его структуры и геометрии. При этом, для создания геометрии схем используются методы

трассировки с использованием алгоритмов Ли / волновых алгоритмов, лучевых алгоритмов, методов минимизации, лабиринтных методов (с решениями венгерским алгоритмом / Куна-Манкреса и типа решений задачи о коммивояжере и т.д.). Таким образом, игнорируя возможность имплементации трассировки путем самоорганизации среды, авторы подобных работ, тем не менее, имплементируют программно принципы как консервативной, так и неконсервативной самоорганизации [18,19]. Нами предлагается совмещение процессов кристаллизации структуры материала аналитического чипа (в контролируемо-регулируемых условиях) с трассировкой его геометрии в рамках единых принципов оптимизации структур / геометрий без использования цифровых средств САПР для задания формы изделий (так как в данном подходе оптимизация и сборка имплементируются физически и синхронизировано – как части единого процесса консервативной самоорганизации материала за счет наслоения в контролируемых условиях физически / физико-химически отличных слоев на поверхность, в рамках взаимодействия с которой производится структурирование материала / изделия).

Управление ростом изделия может контролироваться методами, экстраполируемыми из экспериментальной минералогии и кристаллографии, а контроль габитуса изделия реализуем в рамках концепций микрокристалломорфологического анализа [20], в частности – принципа генетической диагностики микрорельефа («гранного рельефа») и кристалломорфологических исследований на надмолекулярном уровне [21], в том числе – в режиме реального времени, а также с возможностью мультипараметрического контроля процесса роста микроструктур по собственным свойствам формирующихся слоев, выполняющих уже на этапе формирования и физико-химической модификации роль источников аналитического сигнала или индикаторов хода процесса в окружающей их (и эмерджентной по отношению к ним) среде.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Knez M., Nielsch K., Niinistö L. Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition //Advanced Materials. 2007. T. 19. №. 21. C. 3425-3438.
- Keller S. W., Kim H. N., Mallouk T. E. Layer-by-Layer Assembly of intercalation compounds and heterostructures on surfaces: Toward molecular" beaker" epitaxy //Journal of the American Chemical Society. – 1994. – T. 116. – №. 19. – C. 8817-8818.
- Abe M., Michi T., Sato A., Kondo T., Zhou W., Ye S., Uosaki K., Sasaki Y. Electrochemically Controlled Layer-by-Layer Deposition of Metal-Cluster Molecular Multilayers on Gold. // Angewandte Chemie International Edition. - 2003. - T. 42. - №. 25. - C. 2912-2915.
- 4. Kunkel, R., Poelsema, B., Verheij, L. K., & Comsa, G. Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates // Physical Review Letters. 1990. T. 65. №. 6. C. 733.
- 5. Yoshimura T., Tatsuura S., Sotoyama W. Polymer films formed with monolayer growth steps by molecular layer deposition //Applied physics letters. 1991. T. 59. №. 4. C. 482-484.
- 6. Auciello O., Gifford K. D., Kingon A. I. Control of structure and electrical properties of lead-zirconium-titanatebased ferroelectric capacitors produced using a layer-by-layer ion beam sputter-deposition technique //Applied Physics Letters. – 1994. – T. 64. – №. 21. – C. 2873-2875.
- 7. Matsuura T., Murota J., Sawada Y., Ohmi T. Self-limited layer-by-layer etching of Si by alternated chlorine adsorption and Ar⁺ ion irradiation //Applied physics letters. 1993. T. 63. №. 20. C. 2803-2805.
- 8. Ferreira M., Rubner M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions //Macromolecules. 1995. T. 28. №. 21. C. 7107-7114.
- 9. Seki T., Sakuragi M., Kawanishi Y., Tamaki T., Fukuda R., Ichimura K., Suzuki Y. " Command surfaces" of Langmuir-Blodgett films. Photoregulations of liquid crystal alignment by molecularly tailored surface azobenzene layers //Langmuir. 1993. T. 9. №. 1. C. 211-218.
- 10. Schmitt J., Gruenewald T., Decher G., Pershan P.S., Kjaer K., Loesche M. Internal structure of layer-by-layer

adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and X-ray reflectivity study //Macromolecules. – 1993. – T. 26. – №. 25. – C. 7058-7063.

- 11. Gradov O. V., Jablokov A. G. Novel morphometrics-on-a-chip: CCD- or CMOS-lab-on-a-chip based on discrete converters of different physical and chemical parameters of histological samples into the optical signals with positional sensitivity for morphometry of non-optical patterns // Journal of Biomedical Technologies. 2016. № 2. P. 1–29.
- 12. Gradov O. V. Multi-functional microprobe lab-on-a-chip based on the active-pixel sensor with the positionsensitive cassette masks assembled from discrete converters of different biophysical and biochemical parameters into the optical response signals [invited paper] // International Journal of Modern Physics. – 2017. – № 1. – P. 23–28.
- Yang J.K.W., Jung Y.S., Chang J.B., Mickiewicz R.A., Alexander-Katz A., Ross C.A., Berggren K.K. Complex selfassembled patterns using sparse commensurate templates with locally varying motifs // Nature Nanotechnology. – 2010. – T. 5. – C. 256–260.
- 14. Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., van Hal P.A., Setayesh S., Geuns T.C.T., Mutsaers K. et al. Bottom-up organic integrated circuits // Nature. 2008. T. 455. №7215. C. 956–959.
- 15. Chang J.-B., Choi H.K., Hannon A.F., Alexander-Katz A., Ross C.A., Berggren K.K. Design rules for self-assembled block copolymer patterns using tiled templates // Nature Communications. 2014. T. 5. №.3305.
- 16. Bita I., Yang J.K., Jung Y.S., Ross C.A., Thomas E.L., Berggren K.K. Graphoepitaxy of self-assembled block copolymers on two-dimensional periodic patterned templates // Science. 2008. T. 321. № 5891. C. 939-943.
- 17. Jung Y.S., Chang J.B., Verploegen E., Berggren K.K., Ross C.A. A path to ultranarrow patterns using selfassembled lithography // Nano Letters. – 2010. – T. 10. – № 3. – C. 1000–1005.
- 18. Trumler W., Schlingmann S., Ungerer T., Bahn J.H., Bagherzadeh N. Self-optimized Routing in a Network on-a-Chip. In: Biologically-Inspired Collaborative Computing. B., Springer, 2008, 199-212.
- 19. Collet J.H., Zajac P., Psarakis M., Gizopoulos D. Chip self-organization and fault tolerance in massively defective multicore arrays //IEEE Transactions on Dependable and Secure Computing. 2011. T. 8. №. 2. C. 207-217.
- 20. Фекличев В.Г. Микрокристалломорфологический анализ. М., Наука, 1966.
- 21. Фекличев В.Г. Микрокристалломорфологические исследования. М., Наука, 1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА КРАСНОГО ШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ

INVESTIGATION OF SOLIDPHASE CARBOTHERMIC REDUCTION OF IRON IN RED MUD WITH SODIUM AND POTASSIUM SALTS

ГРУДИНСКИЙ П.И., ЗИНОВЕЕВ Д.В., ДЮБАНОВ В.Г.

GRUDINSKY P.I., ZINOVEEV D.V., DYUBANOV V.G.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) Russia, Moscow, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow

Аннотация

Изучено влияние карбонатов и сульфатов натрия и калия на размер зёрен железа при твердофазном карботермическом восстановлении железа красного шлама. Установлено, что при использовании сульфатов размер основной части зёрен железа значительно увеличивается по отношению к размеру тех же частиц при

восстановлении красного шлама без добавок. При добавке карбонатов размер зёрен железа также увеличился, однако не столь значительно. Результаты исследования могут быть использованы для разработки новых способов рециклинга железосодержащих отходов.

Abstract

The article deals with investigation of impact of sodium and potassium sulphates and carbonates in the iron grain growth size during solid-phase carbothermic reduction of red mud. It is shown that the use of the sulphates significantly increases the iron grain size compared to the size of the iron grains obtained by the red mud reduction without additives. With the addition of the carbonates the iron grain size also inessentially rises. The results can be used to develop new ways of the recycling of iron-containing wastes.

При производстве глинозёма из бокситового сырья способом Байера образуются отходы – красные шламы. В мире накоплено уже более 4 млрд. тонн красных шламов. В этих отходах может содержаться до 50% железа. Предложено большое количество способов их рециклинга, однако в промышленности используются лишь немногие из них.

Одним из перспективных способов переработки красных шламов является его карботермическое твердофазное восстановление с последующим отделением железа методом магнитной сепарации. Но реализация этого способа затруднена тем, что даже при длительном восстановлении железа из красного шлама образуются слишком мелкие зерна магнитной фазы. Это не позволяет эффективно раскрыть магнитную фракцию от немагнитной путём измельчения.

Согласно ряду публикаций [1-3], соединения щелочных металлов могут способствовать росту зёрен железа в процессе карботермического восстановления красного шлама. В данной работе оценено влияние добавок соединений натрия и калия на процесс роста зёрен восстановленного железа. Для экспериментов использовали обесщелоченный красный шлам Уральского алюминиевого завода (УАЗ), который содержал 25.8% Fe, 6.2% Al, 17% Ca, 4.1% Si, 2.1% Ti, 0.6% Mg, 0.2% Na, 0.4% P, 0.1% S. Методом мессбауэровской спектроскопии было обнаружено, что основная часть железа в красном шламе представлена в виде гематита Fe₂O₃ и лепидокрокита γ-FeOOH. Рентгенофазовый анализ показал, что кроме Fe₂O₃ и γFeOOH, в красном шламе также содержатся следующие фазы: Al_{3.5}Ca₃H_{9.785}O₁₂, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaTiO₃, SiO₂.

Эксперименты по карботермическому восстановлению красного шлама были проведены в муфельной печи в интервале температур 1000-1200°С с выдержкой на воздухе в течение 2 часов. В фарфоровый тигель загружали смесь, состоящую из предварительно размолотого красного шлама в количестве 10 г и соединения щелочных металлов в количестве 1 г. В качестве добавок щелочных металлов были использованы чистые реактивы Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄. Восстановитель (литейный графит марки ГЛ-1) добавляли до полного заполнения тигля без перемешивания графита и смеси красного шлама с добавками. После этого тигель накрывали листом асбеста и переворачивали вверх дном так, чтобы смесь красного шлама с добавками оказалась выше восстановителя.

Микроструктуру восстановленных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа на специально подготовленных шлифах. По фотографиям шлифов, выполненных в отражённом свете, был сделан расчёт размеров зерен железа с использованием программного обеспечения Image-Pro Plus. В результате было получено распределение размеров зерен по фракциям в каждом образце.

Было установлено, что при использовании добавок сульфатов натрия и калия размер основной части зёрен железа значительно увеличился по отношению к размеру тех же частиц при восстановлении красного шлама без добавок. При добавке карбонатов щелочных металлов размер зёрен железа также увеличился, однако не столь значительно. В опыте при температуре 1150°С с добавкой 10% Na₂SO₄ показаны наилучшие результаты, более 74% зёрен железа имели размер более 0,04 мм. Таким образом, явление ускоренного роста зёрен железа при карботермическом восстановлении красных шламов может быть использовано при разработке технологий их рециклинга. Увеличение размера зёрен железа будет способствовать повышению эффективности их раскрытия в процессе измельчения, улучшению показателей дальнейшей магнитной сепарации и в целом повышению степени извлечения железа при рециклинге красных шламов методом карботермического восстановления.

Red mud is the waste from the production of alumina from bauxites by the Bayer process. More than 3 billion tons of red mud has been accumulated in the world. This waste can contain up to 50% iron. A large number of methods for its recycling have been proposed but only a few of them are used in industry.

One of the promising methods for red mud processing is carbothermic solid-phase reduction with subsequent drawing of iron by the magnetic separation. But in this method too small grains of the magnetic phase are formed that leads to inefficient separation the magnetic fraction from the non-magnetic by grinding.

According to a number of publications [1-3], alkali metal compounds can promote the iron grains growth during carbothermic solid-phase reduction of red mud. In this paper, the effect of sodium and potassium compounds on the process of reduced iron growth is estimated. The material of the study is dealkalized red mud of the Ural Aluminum Plant. Its chemical composition is 25.8% Fe, 6.2% Al, 17% Ca, 4.1% Si, 2.1% Ti, 0.6% Mg, 0.2% Na, 0.4% P and 0.1% S. The Mossbauer spectroscopy method detected that the majority of iron in red mud is represented as hematite Fe_2O_3 and lepidocrocite γ -FeOOH. X-ray phase analysis shows that in addition to Fe_2O_3 and γ -FeOOH, red mud also contains the following phases: $Al_{3.5}Ca_3H_{9.785}O_{12}$, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaTiO₃, SiO₂.

Red mud carbothermic reduction was carried out in a muffle furnace in the temperature range 1000-1200°C with holding on air for 2 hours. A mixture of 10 g red mud and 1 g of an alkali metal compound were loaded into the porcelain crucible. Pure reagents Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄ were used as the alkali metal additives. Excess of foundry graphite as reductant was added in the crucible for full filling without stirring graphite and the mixture of red mud and additive. Then the crucible was covered with an asbestos sheet and turned upside down so that the mixture of red mud with additive was located above the reducing agent.

The microstructure of the reduced iron was investigated by the optical microscope after proper preparation of the metallographic sample. The size of iron grains was calculated using Image-Pro Plus software using the sample photographs in reflected light. As a result, the distribution of grain sizes was determined by fractions in each sample.

It has been found that when additives of sodium and potassium sulphates are used, the size of the majority of iron grains increase significantly as compared to the size of iron grains when red mud reduces without the additives. The size of iron grains also insignificantly increases with the addition of alkali metal carbonates. The best results have been obtained in the experiment at a temperature of 1150°C with the addition of 10% Na₂SO₄ where more than 74% of iron grains have a size of more than 0.04 mm.

Thus, the phenomenon of accelerated iron grains growth during the carbothermic reduction of red mud can be used to develop its recycling technologies. The increase in the size of iron grains can help to increase the efficiency of their separation in the grinding process, improve the characteristics of further magnetic separation and generally increase degree of the iron recovery during recycling of red mud by carbothermic reduction method.

REFERENCES

- 1. Liu W.C. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from alumosilicate residues / W.C. Liu, J.K. Yang, B. Xiao // Journal of Hazardous Materials. 2009, V. 161. P. 474-478.
- 2. Chun T. J. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation / T. J. Chun, D. Q. Zhu, J. Pan, et al.// Canadian Metallurgical Quarterly. 2014, V. 53, №2. P. 183-189.
- 3. Li G.H. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts / G.H. Li, M.X. Liu, M.J. Rao // Journal of Hazardous Materials. 2014, V. 280. P. 774-780.

НЕФТЕСОРБЕНТ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ OIL SORBENT OF POLYOLEPHINES WASTE

Дорожкин В.П., Лим Л.А., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Реутов В.А., Дворницин А.А. Dorozhkin VP, Lim LA, Rudenko AA, Yarigin DV, Reutov VA, Dvorontsin AA. *Российская Федерация, Дальневосточный Федеральный Университет, dorozhkin_vp@students.dvfu.ru, lim.la@dvfu.ru, rudenko_aandr@students.dvfu.ru, jarygin_dv@students.dvfu.ru, reutov.va@dvfu.ru, dvornitcin.aa@students.dvfu.ru*

В настоящей работе предложен способ получения листового сорбента из полимерных отходов предприятий вторичной переработки потребительской ПЭТ тары. Определены нефтеемкость, плавучесть, способность к регенерации.

The method of obtaining a sheet sorbent from polymer waste from the recycling of consumer packaging from PET was proposed in this paper. The oil capacity, flotation, ability to regeneration are determined.

Современное материаловедение, широко используя достижения естественных и прикладных наук, решает все более сложные задачи создания новых, наукоёмких материалов с уникальными свойствами. Как правило, при этом снижается общая материалоемкость изделия, но растет стоимость сырья и материала. Одновременно растут требования и к используемому сырью, и к технологическим процессам переработки. Вместе с тем имеются сферы деятельности, в которых использование сырья лабильного состава возможно и вполне оправдано. В данном случае речь идет о полимерных отходах производства и потребления, доля которых в общей структуре отходов непрерывно возрастает соответственно с ростом использования полимеров в быту и производстве. Общеизвестно, что жизненный цикл полимерной тары и упаковки исчисляется неделями или даже днями, при этом тоннаж изделий такого рода - тысячи тонн. Даже в специализированной литературе термин "утилизация" часто используется как синоним понятий захоронение или уничтожение. В терминах же закона № 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления" утилизация – это использование отходов для производства продукции, "включая повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению (рециклинг), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерация), а также извлечение полезных компонентов для их повторного применения (рекуперация)" [1]. В этом контексте, утилизация полимерных отходов – многоаспектный и сложный вопрос, актуальность которого не вызывает сомнений.

В настоящей работе предлагается способ утилизации бытовых полимерных отходов лабильного состава, которые образуются при вторичной переработке потребительской полимерной тары из полиэтилентерефталата (ПЭТ тара). ПЭТ тара получила широкое распространение, так как отличается экономичностью, безопасностью, имеет массу преимуществ с точки зрения технологии производства и логистики. ПЭТ – дорогостоящий полимер, поэтому его вторичная переработка на существующих недорогих, компактных технологических линиях достаточно рентабельна, при этом вторичный ПЭТ пользуется стабильным спросом. Обычная ПЭТ тара в целом не является гомополимерной, упаковочное кольцо и крышка (колпачок) изготовлены из полиэтилена низкого давления, а термоусадочная этикетка – из поливинилхлорида (ПВХ), полипропилена (ПП) или полиэтилена (ПЭ).

В простейших технологических схемах [2] отсортированную ПЭТ тару измельчают и ПЭТ хлопья (флекс) отделяют во флотационных ваннах, так как в отличие от большинства полимеров плотность ПЭТ больше плотности воды. На поверхности ванн остается смесь фрагментов ПВХ, ПП, ПЭ пленки и ПЭ изделий, далее называемая полиолефиновым флексом (ПОФ). Разделение такой смеси нетривиальная техническая задача, не имеющая на данный момент экономически оправданного технологического решения, поэтому в настоящее время ПОФ не находит применения и подлежит захоронению на полигонах ТБО. В то же время ПОФ является продуктом глубокой переработки нефти – смесью различных синтетических термопластичных полимеров и может найти применение в качестве нефтесорбента [3]. В связи с тем, что объемные (гранулированные, хлопьевидные, порошкообразные) сорбенты в естественных условиях очистки водоемов и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов подвержены ветровому уносу и потерям при сборе, целесообразнее и технологичнее использовать листовые сорбенты.

В работе использовался ПОФ, предоставленный предприятием вторичной переработки ПЭТ тары (ООО «Гранула Z», г. Владивосток). Пробы отобраны в разное время и усреднены. Образцы сорбентов были получены из измельченного ПОФ методом сплавления под нагрузкой. В качестве связующего материала использовались волокна из ПЭ низкой плотности с температурой размягчения 90-100 °C. Полученный материал (см. Рис. 1) представляет собой жесткие листы с развитой макропористой структурой, имеющие объемную плотность менее 0,45 г/см³.



Общий вид



Поверхность образца листового полиолефинового флекса при разрешении 500 мкм

Рис. 1 – общий вид и структура образца

Нефтеемкость образцов листового полиолефинового флекса определялась относительно товарной смеси нефти Восточно-сибирских месторождений (образец предоставлен Хабаровским НПЗ) и дизельного топлива зимнего (Роснефть), как описано в [2] по модифицированной методике ASTM F726-99 Standard Test Method for sorbent performance of adsorbents, и составила для нефти 2,82 г/г, для дизельного топлива - 2,51 г/г.

Отличительной особенностью нефтесорбентов из синтетических полимеров является не только долговременная плавучесть и почти нулевое водопоглощение, но и высокая гидрофобность и связанное с этим увеличение нефтеемкости при сорбции с поверхности воды. Нефтеемкость, измеренная при толщине слоя нефти более 2 мм на поверхности воды (W-тест), для образцов листового полиолефинового флекса для нефти составляет 3,55 г/г, для ДТ – 3,26 г/г. Профили удерживания для нефти и дизельного топлива для всех образцов стабильны во времени измерения и находятся в пределах 70 - 80 % (см. Рис. 2).

Зависимость нефтеемкости от времени нахождения сорбента в нефтепродукте (время контакта) после 6 часов практически отсутствует. Нефтеемкость достигает 85-90 % от максимума после 10 мин. контакта сорбента с нефтепродуктом (см. Рис. 3). Следовательно, сорбент поглощает основную часть НП в первые минуты контакта, отличается высокой скоростью нефтепоглощения.

Одной из важнейших характеристик нефтесорбента является способность к регенерации. Простейший вариант многократного использования сорбента – отжим на валковом или прессовом приспособлении, при этом собранную нефть или НП можно собирать и использовать по назначению. Среднее значение массы регенерированной нефти при действии силы 78 Н составляет 2,065 г/г (71,7 %); регенерированного дизельного топлива 1,85 г/г (73,9 %). В среднем нефтеотдача дизельного топлива на 2,2 % выше по сравнению с не фтью, что объясняется его меньшей вязкостью.



Рис. 2 - Профиль удерживания нефти и дизельного топлива



Рис. 3 - График зависимости величины нефтеемкости по нефти и дизельному топливу от времени контакта

Различные критерии оценки эффективности нефтесорбентов в той или иной форме предполагают прямую зависимость от нефтеемкости и обратную от стоимости сорбента. Полиолефиновый флекс в этой связи имеет «отрицательную» стоимость, так как вывоз и захоронение на полигоне ТБО и образование отходов предприятием вторичной переработки следует оплачивать, при этом способ производства листового сорбента несложен и не требует специального оборудования. Сравнивая свойства листового нефтесорбента из ПОФ с другими предлагаемыми в настоящее время листовыми материалами, следует учитывать, что несмотря на достаточно скромные численные показатели нефтеемкости, разработанный материал обладает долговременной плавучестью, способен регенерировать, его использование экономически целесообразно.

Таким образом, использование материала лабильного состава – полиолефинового флекса позволяет получить полезный продукт с предсказуемыми свойствами, характерными для группы компонентов сырьевой смеси.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1. «Об отходах производства и потребления» [Текст] : федер. закон от 24 июня 1998 № 89-Ф3 34 с.
- Полимерные сорбенты для сбора нефти: просто и эффективно / Л. А. Лим, О. Д. Арефьева, В. А. Реутов, А. М. Заболотная, В. П. Дорожкин // Полярная механика: материалы третьей международной конференции, 27–30 сентября 2016, Владивосток. – Владивосток : Дальневост. федерал. ун-т, 2016. – С. 648-658.
- Сорбент из вторичного полимерного сырья для ликвидации разливов нефти / Л. А. Лим, В. П. Дорожкин, В. А. Реутов, С. А. Малиновская // Водные и экологические проблемы, преобразование экосистем в условиях глобального изменения климата: VI Дружининские чтения: материалы Всероссийской конференции с международным участием. 28-30 сентября Хабаровск. – Хабаровск : ИВЭП ДВО РАН, 2016. – С. 58-60.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕДИ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДНОЙ ФОЛЬГИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

COPPER OXIDES FILMS PREPARATION VIA ELECTROCHEMICAL ANODIC OXIDATION FOLLOWED BY THERMAL REDUCTION

Зимбовский Д.С., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р.

Zimbovskiy D.S., Gavrilov A.I., Churagulov B.R.

Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ZimbovskiyDS@qmail.com

Методом анодного окисления медной фольги в растворе гидроксида натрия и последующим термическим восстановлением полученных образцов в инертной атмосфере (N₂) были получены пленки, состоящие из коралловидных структур Cu₂O на аморфном слое, состоящем из смеси оксидов Cu₂O/CuO. Оптимальная температура отжига окисленных образцов составила 500°C, при данном значении удается получить коралловидные структуры с наибольшей плотностью на единицу поверхности медной фольги.

The films of coral like Cu₂O on amorphous layer of Cu₂O/CuO have been obtained via anodic oxidation method followed by thermal reduction of obtaining materials under inert atmosphere (N₂). The optimal annealing temperature of oxidized samples is 500°C, under this temperature coral like structures with the highest density per unit surface area can be obtained.

Глобальное истощение углеводородных ресурсов и загрязнение окружающей среды продуктами их сгорания приводит к необходимости поиска и развития альтернативных источников энергии. Среди широкого разнообразия данных источников можно выделить разложение воды с получением газообразных кислорода и водорода, последний из которых является перспективным топливом. Наиболее экономически выгодным на данный момент методом разложение воды является использование электрохимических ячеек с полупроводниковыми фотокатализаторами, данные ячейки требуют только доступа излучения к поверхности катализатора и приложение к ячейке небольшого напряжения. Оксиды меди являются недорогими и перспективными катализаторами для процесса фоторазложения воды, ввиду широкого распространения меди в земной коре, возможно наладить крупномасштабное производства данных фотокатализаторов и электрохимических ячеек на их основе.

Методы анодного окисления медной фольги и ее дальнейшее термическое восстановление позволяют получать пленки оксидов и гидроксида меди с заданными составом и морфологией, а также варьировать плотность образующихся структур на единицу поверхности в зависимости от параметров синтеза.

Анодное окисление медной фольги проводилось в 3М растворе NaOH при плотностях тока 1,5; 3; 5; 7 мA/см² и различном времени синтеза в присутствии и отсутствии перемешивания раствора во время процесса. В зависимости от параметров синтеза различался фазовый состав полученных пленок. В присутствии перемешивания раствора происходило образование оксидов меди I и II и гидроксида меди с преимущественным содержанием первого компонента. Без перемешивания раствора происходило образование оксидов меди I и II и гидроксида меди с преимущественным содержанием первого компонента. Без перемешивания раствора происходило образование оксидов меди I и II и гидроксида меди с преимущественным содержанием первого компонента. Без перемешивания раствора происходило образование выше было значение плотности тока, тем выше была плотность пленки полученного гидроксида меди и, чем выше было значение плотности тока, тока 5 и 7 мA/см² происходил отрыв пленки гидроксида меди и на поверхности оставался тонкий слой состоящий из аморфных оксидов меди. Для получения пленки гидроксида меди при данных плотностях тока значениях параметров синтеза удалось получить наиболее плотные пленки гидроксида меди. Для дальнейшей термической обработки использовались пленки, полученные анодным окислением при плотности тока 5 мA/см² и времени обработки 10 минут [1].

Дальнейшая термическая обработка полученных образцов проводилась при температурах 400, 500 и 600°С в течение 1 часа в инертной атмосфере (N₂). Обработка при 400°С приводило к незначительной деформации стержней, после отжига при 500 и 600°С происходит образование коралловидных структур.

Отжиг при 600°С привел к уменьшению плотности коралловидных структур предположительно из-за процессов деоксидирования в атмосфере азота. При всех трех значениях температуры происходило образование оксида меди (I) [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00488.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. PETUKHOV D.I. ET AL. FORMATION MECHANISM AND PACKING OPTIONS IN TUBULAR ANODIC TITANIA FILMS. 2008. VOL. 114. P. 440–447.
- HSU Y. ET AL. FABRICATION OF CORAL-LIKE Cu2O NANOELECTRODE FOR SOLAR HYDROGEN GENERATION // JOURNAL OF POWER SOURCES. 2013. VOL. 242. P. 541-547.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ ПУТЁМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

INVESTIGATION OF POSSIBILITY OF MARKETABLE PRODUCTS MAKING BY RED MUD REDUCTION SMELTING

Зиновеев Д.В., Лысенков А.С., Дюбанов В.Г.

Zinoveev D.V., Lysenkov A. S., Dyubanov V.G.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) Russia, Moscow, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow

Аннотация

Рассмотрена возможность производства товарных продуктов из красных шламов алюминиевой промышленности. Показано, что рециклинг красных шламов возможен путем восстановительной плавки с получением чугуна и специальных алюминатных цементов Изучен химический состав получаемых чугунов. Изучено влияние температуры выдержки, количества флюсующих добавок, а также режима охлаждения на фазовый состав и физико-механические свойства шлаков восстановительный плавки красного шлама Уральского алюминиевого завода. Результаты исследования могут быть использованы для разработки пирометаллургических технологий рециклинга комплексных железо-глиноземистых руд и техногенных отходов.

Abstract

The possibility of making marketable products from red mud of the aluminum industry is considered. It is shown that recycling of red mud is possible by reduction smelting to produce pig iron and calcium aluminate cements. The chemical composition of the obtaining pig iron samples is studied. The influence of smelting temperature, amount additives, cooling rate on the phase composition and the strength properties of slags obtained by smelting reduction of red mud of the Ural Aluminum Plant were studied. The results of the study can be used for the development of pyrometallurgical technologies for the recycling of complex iron-alumina ores and industrial waste.

При производстве глинозема методом Байера образуется большое количество отходов – красных шламов. В мире их накоплено более 4 млрд. т. Содержание в таких шламах оксидов железа может превышать 50%, а оксидов алюминия 15%, поэтому они могут стать комплексным сырьем для производства чугуна и специальных алюминатных цементов методом восстановительной плавки. Известно большое количество технологий рециклинга красных шламов, но по причине невысокой рентабельности они до сих пор не востребованы промышленностью [1-3]

Согласно литературным [4] данным восстановительная плавка материалов, содержащих одновременно оксиды железа и алюминия, возможна в доменной печи с получением чугуна и высокоглиноземистого шлака, который используют для производства специальных цементов.

Однако для реализации этого способа необходимо использовать высокосортные бокситы с соотношением Al₂O₃/SiO₂ более 7, а содержание в них оксидов кремния не должно превышать 8%. В красных шлама соотношение Al₂O₃/SiO₂ менее 2, поэтому отработанные технологии плавки высококачественных бокситов в доменных печах не приемлемы для переработки красных шламов. Наиболее подходящим способом переработки красных шламов является восстановительная электроплавка.

Восстановительные плавки красного шлама проводили в печи Таммана с добавкой флюсов. В качестве восстановителя использовали графитовый порошок. Исследовали химический состав получаемых чугунов, а также влияние температуры, добавок флюсов и режима охлаждения на фазовый состав и физикомеханические свойства получаемого шлака.

В качестве материалов для исследования использовали обесщелоченный красный шлам Уральского алюминиевого завода. Он характеризуется следующим химическим составом: 36.9% Fe₂O₃, 11.8% Al₂O₃, 8.7% SiO₂, 23.8% CaO, 0.3% Na₂O, 3.54% TiO₂, 1% MgO, 0.4% P, 0.1% S. Рентгенофазовый анализ показал наличие в красном шламе следующих фаз: Al_{3.5}Ca₃H_{9.785} O₁₂, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaTiO₃, SiO₂, Fe₂O₃, γ-FeOOH.

В результаты экспериментов получены чугун, соответствующий по химическому составу чугуну марки П2 по ГОСТ 805-95 и глиноземистый цемент, соответствующий по прочности марке ГЦ-60 по ГОСТ 969-91.

The Bayer process production of alumina generates a large amount of the waste called red mud. In the world it has been accumulated more than 4 billion tons. Red mud can content more 50% iron oxides and more 15% aluminum oxides, so it can become a complex raw material for the production of pig iron and special aluminate cements by reduction smelting. A large number of technologies for the red mud recycling are available, but because of low profitability they are still unusable by industry [1-3].

According to the literature [4], the reduction smelting of materials containing both iron and aluminum oxide is possible in the blast furnace process to produce cast iron and high-alumina slag, which is used for the production of special aluminate cements.

However, to apply this method it is necessary to use high-grade bauxites with Al₂O₃/SiO₂ ratio of more than 7 wherein the content of silicon oxides is less 8%. Red mud is the Al₂O₃/SiO₂ ratio less than 2, therefore the available technologies for smelting high-quality bauxites in blast furnaces are inapplicable for the red mud recycling. The best way for the red mud recycling is electric reduction smelting.

The reduction smelting experiments were carried out in the Tamman furnace with the addition of fluxes. Graphite powder was used as the reducing agent. The chemical composition of the resulting the pig iron samples was investigated, as well as the effect of temperature, flux additives and cooling rate on the phase composition and strength properties of the obtained slag.

The material of the study is dealkalized red mud of the Ural Aluminum Plant. Its chemical composition is 36.9% Fe₂O₃, 11.8% Al₂O₃, 8.7% SiO₂, 23.8% CaO, 0.3% Na₂O, 3.54% TiO₂, 1% MgO, 0.4% P, 0.1% S. X-ray phase analysis shows that red mud contains phases: Al_{3.5}Ca₃H_{9.785} O₁₂, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaTiO₃, SiO₂, Fe₂O₃, γ-FeOOH.

In the experiments pig iron and calcium aluminate cement were produced. The obtained materials conform to Russian industry standards.

REFERENCES

- Liu W. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // International Journal of Mineral Processing. – 2009, V. 93, Iss. 3-4. – P. 220-231.
- Sutar H. Progress of Red Mud Utilization: An Overview / H. Sutar, S.C. Mishra, S.K. Sahoo, et al. // American Chemical Science Journal. – 2014, V. 4, Iss. 3. – P. 255-279

- Liu Y. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals / Y. Liu, R. Naidu // Waste Management. - 2014, V. 34, Iss. 12. - P. 2662-2673.
- 4. Кравченко И. В. Глиноземистый цемент. М.: Госстройиздат, 1961. 175 с

HOBЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ AOPS КАТАЛИЗАТОРОВ НА OCHOBE MGFE₂O₄ A NOVEL METHOD OF AOPS CATALYSTS PREPARATION BASED ON MGFE₂O₄

Иванец А.И. ^{1*}, Рощина М.Ю. ¹, Srivastava V. ², Прозорович В.Г. ¹, Sillanpää M. ^{2,3}, Петрова Е.Г. ⁴, Паньков В.В. ⁴ Ivanets A.I. ^{1*}, Roshchina M.Yu. ¹, Srivastava V. ², Prozorovich V.G. ¹, Sillanpää M. ^{2,3}, Petrova E.G. ², Pankov V.V. ²

1 - Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Surganov Street 9/1, 220072, Minsk, Belarus. *Andreiivanets@yandex.ru

2 - Laboratory of Green Chemistry, Lappeenranta University of Technology, Sammonkatu 12, 50130 Mikkeli, Finland

3 - Department of Civil and Environmental Engineering, Florida International University, Miami, FL-33174, USA

3 - Department of Physical Chemistry, Belarusian State University, Leningradskaya Street 14, 220050, Minsk Belarus

Аннотация. В настоящей работе предложен новый адсорбционный метод получения AOPs катализаторов на основе MgFe₂O₄. Изучено влияние природы и концентрации вводимых ионов металлов на активность катализаторов в реакции окисления красителя метиленового синего, а также исследована стабильность разработанных катализаторов в процессе их многократного применения. разработаны новые эффективные Фентон-подобные катализаторы перспективные для применения в AOPs.

Annotation. In this paper we proposed a new adsorption method of obtaining AOPs catalysts based on MgFe₂O₄. The influence of nature and concentration of the introduced metal ions on the activity of the catalysts in the oxidation of the Methylene Blue dye and the stability of the developed catalysts in the process of their repeated use were investigated. New efficient Fenton-like catalysts promising for application in AOPs were developed.

In recent years Advanced Oxidation Processes (AOPs) using Fenton-like systems have been widely used for the treatment of industrial wastewaters. These processes operate at near ambient temperature and pressure involving the generation of hydroxyl radicals (E⁰ = 2.73 V) in sufficient quantity to allow oxidizing the organic pollutants to full mineralization. One of the types of such systems is ferrites of metals. MgFe₂O₄ was chosen as the precursor for obtaining new types of AOPs catalysts. High catalytic activity in AOPs, non-toxicity and magnetic properties of MgFe₂O₄ make its a promising materials for preparation of Fenton-like catalysts for degradation of different toxic organic compounds.

The purpose of our study was to modify $MgFe_2O_4$ by adsorption method with transition metal ions Me^{n+} (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) to increase its catalytic activity.

Me-substituted MgFe₂O₄ catalysts were synthesized in two steps: i. Preparation of nanosized magnesium ferrite with spinel structure (nano-MgFe₂O₄) by glycine-nitrate methods; ii. Obtaining of Me-substituted samples by the adsorption of Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺and Co²⁺ ions onto nano-MgFe₂O₄.

One-component aqueous solutions of metal nitrates $Cu(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ and $Co(NO_3)_2$ with different initial concentration of Meⁿ⁺ ions (10⁻⁴ and 10⁻² M) at pH 3.5 and at the ratio V (volume of the solution): m (mass of the sorbent) equal to 250 cm³ g⁻¹ were used for adsorption doping of initial MgFe₂O₄. Effect of

adsorption of Meⁿ⁺ ions on catalytic properties of substituted samples was evaluated in the reaction of Methylene Blue (MB) oxidation under static conditions after 30 minutes at ratio of V (volume of MB solution) / m (catalyst mass) of 2000 cm³ g⁻¹, an initial MB concentration of 10.0 mg L⁻¹ and a pH of 8.0, 20.0 mmol L⁻¹ H₂O₂. During the reaction optical absorption spectra (Fig. 1) were recorded at the characteristic wavelength of the MB (665 nm) by spectrophotometer SP-8001 Metertech Inc.



*Fig. 1. Optical absorption spectra of Methylene Blue in 30 min oxidation using Me-substituted MgFe*₂*O*₄ *catalysts*

The data of Fig. 1 show that while concentration of metal ions increased the catalytic activity of Mesubstituted MgFe₂O₄ are decreased. The samples obtained by adsorption of Mn²⁺ and Cu²⁺ ions onto MgFe₂O₄ demonstrated the highest catalytic activity in the reaction of MB oxidation. It was shown that prepared samples had the same activity during at least 3 catalytic cycles.

Acknowledgments. This work was carried out with the partial financial support of the BRFFR (contract X17YKPF-001).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ОБЛАГОРАЖИВАНИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

THE EXTRACTION SYSTEMS APPLIED WITH DIESEL FUEL CONFECTION

Каракчиева Н.И.^{1*}, Андриенко О.С.^{1,2}, Маракина Е.И.¹, Сачков В.И.¹

Karakchieva N.I., Andrienko O.S., Marakina E. I., Sachkov V.I.

1 - Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет

2 - Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделенияРоссийской академии наук (ИОА СО РАН)

*kosovanatalia@yandex.ru

Приведен сравнительный анализ некоторых процессов в области экстракционной очистки дизельной фракции от полиароматических соединений и серы. Согласно имеющимся данным, для повышения эффективности экстракционной очистки дизельной фракции применяют экстрагенты, образующих гетероазеотропы с насыщенными углеводородами сырья (диметилформамид, диметилацетамид), экстракционные системы, включающие полярный экстрагент и неполярный растворитель, ограниченно растворимые друг в друге (2-метоксиэтанол (метилцеллозольв), ацетонитрил) и экстракционные системы, включающие полярный экстрагент и неполярный растворитель, которые образуют азеотропную смесь с минимальной температурой кипения (N-метилпирролидон – ундекан).

Comparative analysis of some processes in the field of extraction treatment of diesel fraction from polyaromatic compounds and sulfur is given. According to the available data, extractants forming heteroazeotropes with saturated hydrocarbons of raw materials (dimethylformamide, dimethylacetamide), extractive systems including a polar extractant and a non-polar solvent that are boundedly soluble in each other (2methoxyethanol (methyl cellosolve), acetonitrile) are used to increase the efficiency of extraction treatment of the diesel fraction.) and extraction systems comprising a polar extractant and a non-polar solvent that form an azeotropic mixture with a minimum boiling temperature (N-methylpyrrolidone-undecane).

Развитие нефтеперерабатывающей промышленности определяется глубиной переработки нефти, объемами и качеством выпускаемых нефтепродуктов, особенно моторных топлив. Среди всех видов моторных топлив особое место занимает топливо для дизельных двигателей, основными потребителями которого являются грузовой автотранспорт, железнодорожный транспорт, суда и сельхозтехника. Одновременно с ростом потребления дизельного топлива наблюдается и тенденция к значительному ужесточению

к его качеству [1]. Особое внимание уделяется содержанию серы и полициклических ароматических большой углеводородов, ЧТО связано С токсичностью продуктов сгорания. В связи с переходом нефтеперерабатывающей промышленности России на выпуск топлив, отвечающих европейским стандартам, возникла необходимость усовершенствования процессов нефтепереработки, для соответствия их современным и перспективным требованиям [2]. Одними из перспективных методов облагораживания дизельных топлив являются экстракционные процессы, позволяющие значительно снизить содержание полиаренов и повысить цетановый индекс. Преимуществом процессов экстракции является атмосферном возможность ИХ осуществления при давлении И невысоких температурах. а так же последующая возможность выделения экстрагируемых компонентов с перспективой их использования для получения товарных продуктов. В связи с этим исследование процесса экстракции и поиск эффективных экстрагентов или экстракционных систем для облагораживания дизельных фракций с учетом их структурно-группового состава, позволяющих повысить селективность удаления нежелательных компонентов, остается актуальной проблемой нефтепереработки и экологии. При выборе экстрагентов руководствуются таким важным показателем как селективность растворителей по отношению к аренам с различным числом ароматических циклов, кроме того немало важными критериями при выборе экстрагентов, являются: плотность, отличающаяся от плотности сырья; температура кипения, отличающаяся от температур кипения компонентов сырья; отсутствие образования азеотропов с аренами и гетероатомными компонентами сырья; хорошая растворимость в воде; низкая вязкость; высокая термическая и гидролитическая стабильность; низкая коррозионная активность, стоимость, токсичность и взрывобезопасность.

Этому комплексу требований для очистки дизельных фракций с началом кипения около 200 °С в большей или меньшей степени удовлетворяют диметилформамид, диметилацетамид, фурфурол, фенол, а при начале кипения около 250 °С (утяжеленная дизельная фракция, атмосферный газойль) – N-метилпирролидон, триметилфосфат.

Был приведен ряд работ, в которых рассматривались процессы очистки дизельных фракций с использованием указанных экстрагентов. Так в работе [3] была предложена высокоэффективная экстракционная система 2-метоксиэтанол(или ацетонитрил)-вода- пентан, обеспечивающая высокоселективное удаление избыточных ароматических углеводородов из гидроочищенной дизельной

843

фракции с получением экологически чистого дизельного топлива с содержанием аренов 10-11 % мас. Преимуществом использования метилцеллозольва является его более высокая термическая и гидролитическая стабильность, меньшая коррозионную активность, что позволит применять оборудование из углеродистой стали. Преимущества метилцеллозольва по сравнению с ацетонитрилом – более высокая плотность, отсутствие проблем с расслаиванием фаз, меньшая токсичность. Наиболее селективная очистка дизельной фракции происходит с использованием диметилформамида (ДМФА) и диметилацетамида (ДМАА), что обусловлено образованием азеотропных смесей этих растворителей с насыщенными углеводородами, остающимися в экстрактной фазе [4,5]. Однако упомянутые экстрагенты лишены преимущества, которыми обладает 2-метоксиэтанол (метилцеллозольв).

В работе [6] для удаления ароматических углеводородов использовали систему N-метилпирролидона в присутствии ундекана или ундекановой фракции. Содержание аренов в рафинате снизилось с 28.2 до 9.8 % мас, серы – с 1.15 до 0.47 % мас, цетановый индекс повысился с 50.3 до 59.2. Возврат части ундекана после разделения охлажденной гетероазеотропной смеси, кипящей на 25 °C ниже N-метилпирролидона, в последнюю ректификационную колонну регенерации экстрагента из экстрактной фазы уменьшает опасность термического и гидролитического разложения N-метилпирролидона и продуктов его окисления, коррозии оборудования.

В работе [7] предложены экстракционные и комбинированные методы получения экологически чистых дизельных топлив и их компонентов из дизельной фракции. В качестве экстракционных систем предложены смеси метилцеллозольва или ацетонитрила с пентаном, позволяющие получать рафинаты и экстракты с концентрацией аренов 10-15 %мас. и 90-95 %мас., соответственно. Комбинированным методом экстракции диметилформамидом или диметилацетамидом в присутствии пентана с последующей азеотропной ректификацией при регенерации полярных растворителей достигается более селективное разделение: Получены рафинат и ароматический концентрат с содержанием аренов менее 10 %мас. и 98 %мас., соответственно. Содержание сероорганических соединений в рафинате снижается по сравнению с сырьем более чем в 3 раза.

Комбинированным методом экстракционной очистки прямогонной дизельной фракции с последующей гидроочисткой рафината может быть получено дизельное топливо с содержанием аренов 12 %мас. и содержанием серы, пониженным приблизительно в 3 раза по сравнению с гидрогенизатом дизельной фракции. Применение комбинированного процесса позволяет получать дизельное топливо с гарантированно низким содержанием аренов, высоким цетановым числом и содержанием серы на уровне 70 – 100 ppm, вместо 220 – 300 ppm (в настоящее время) без снижения объемной скорости подачи сырья.

Однако, не смотря на ряд работ, проведенных в области экстракционного облагораживания дизельного топлива, остаются вопросы, которые требуют тщательной проработки и усовершенствования. К таким вопросам относится выбор менее токсичных реагентов и уменьшение количества циклов экстракции и регенерации, и, следовательно, снижения энергетических и экономических затрат.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденный постановлением Правительства РФ № 118 от 27 февраля 2008 г. (ред. от 11.10.2012, с изм. от 29.12.2012)
- О. В. Климов, Д. Г. Аксенов, Е. Г. Коденев и др. Способ получения дизельного топлива: патент РФ №2312886, заявл. 13.10.06; опубл. 20.12.07, Бюл. №35. – 6 с.
- 3. А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский, Л. В. Семенов и др. Экстракционная очистка дизельной фракции метилцеллозольвом с пентаном // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 2, С. 21-23
- 4. Г. Ренон, С. Рембо, П. Жанжан Экстракция ароматических углеводородов диметилсульфоксидом //

Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. М.: Внешторгиздат, 1971, С. 42 – 55.

- 5. В. Е. Сомов, Гайле А.А., Г.Д. Залищевский и др. Способ одновременного получения экологически чистого дизельного топлива и ароматического растворителя: пат. 2185416 Рос. Федерация. Рег. № 2001102113/04; заявл. 23.01.01; опубл. 20.07.02. Бюл. № 20.
- 6. А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский, А. В. Костенко и др. Очистка атмосферного газойля с использованием экстракционной системы N-метилпирролидон-ундекан //6-й Междунар. форум «ТЭК России: региональные аспекты». СПб., 11-13 апреля 2006. Сб. трудов. СПб., 2006, С. 65-69.
- 7. Г. Д. Залищевский Разработка и совершенствование экстракционных технологий разделения нефтепродуктов: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.13 Методы ректификации нефтепродуктов, 2006, 373 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА В ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ И ГАЛЬВАНИКИ.

THE APPLICATION OF REVERSE OSMOSIS IN THE RINSING WATER RECYCLING TECHNOLOGY OF ELECTROREFINING AND ELECTROPLATING PROCESSES.

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А.

Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A. Российская Федерация, ИМЕТ РАН, Levinn@imet.ac.ru

Рассмотрено применение обратноосмотического процесса в качестве способа концентрирования промывных вод предприятий электрорафинирования меди, никеля и кобальта, а также производств по гальваническому нанесению покрытий из этих металлов. Показана возможность многократного обогащения раствора по цветным металлам, что позволяет их извлечь известными методами, при одновременной регенерации оборотной воды, снижающей общее водопотребление предприятия. Приведена принципиальная технологическая схема процесса утилизации промывных вод, включающая их обратноосмотическое концентрирование и извлечение цветных металлов в виде товарных продуктов.

It is considered the application of reverse osmosis process to concentrate copper, nickel and cobalt rinsing water of electrorefining and electrodeposition facilities. It is shown the possibility of multiple non-ferrous metals enrichment of solutions with simultaneous circulating water regeneration, which reduce the total water consumption of the facility. It is shown the schematic flowchart of rinsing water recovery, including reverse osmosis concentration and non-ferrous metals extraction in the form of commercial products.

Мембранные технологии и, в частности, обратный осмос, в настоящее время широко применяются для очистки воды с последующим ее использованием в различных целях [1, 2]. Эти процессы, как самостоятельно, так и в комплексе с другими методами, могут также использоваться и для очистки промышленных стоков и промывных вод предприятий цветной металлургии, с целью разделения растворов, их концентрирования, достижения высокой степени очистки воды, а также с целью повторного ее использования [3 – 5]. Некоторые варианты применения обратноосмотических процессов для утилизации промстоков, содержащих тяжелые цветные металлы, приведены в [6 - 11]. В общем случае принципиальная технологическая схема переработки как сточных, так и промывных и минерализованных вод складывается из следующих основных стадий:

- предварительная подготовка раствора (фильтрация, корректировка pH, ультрафильтрация);
- обратноосмотическое разделение раствора на концентрат и пермеат (очищенная вода);
- дополнительная обработка пермеата (обеззараживание, умягчение);

утилизация концентрата (оборот концентрата, вывод его части на упаривание или утилизацию известными химическими методами).

В связи с этим представляет значительный интерес применение обратного осмоса в качестве метода концентрирования промывных вод со стадий электрорафинирования цветных металлов и близких к ним по составу промвод от процессов нанесения гальванических покрытий этими металлами. Соответственно для технологической стадии обратного осмоса исходным продуктом являются промывные воды, а конечными – пермеат (очищенная вода) и раствор-концентрат, содержащий цветные металлы.

По данным [12] применительно к промводам и стокам электрорафинирования никеля исходный раствор может иметь следующий ориентировочный состав, мг/л: хлор до 300, сульфат до 1000, карбонат до 200, медь до 1, никель до 200, кобальт до 1, среднее содержание сухого остатка 1,5 г/л, pH 5-9. Применительно к стокам электрорафинирования меди, исходный раствор в среднем может содержать, г/л: медь 0,3 – 0,5, никель 0,15 – 0,3, серная кислота 1 – 1,5. Кроме того, в растворе могут содержаться примеси, мг/л: взвесь твердой фазы 10-30, кальций 20-60, магний 10-30, натрий 20-30, железо 50-100.

В [13 - 15] показана возможность обратноосмотического концентрирования модельных растворов, что позволяет совместить обратный осмос с каким-либо иным гидрометаллургическим процессом, применяемым для извлечения металлов или их соединений из раствора в твердую фазу. Обобщенные и дополненные данные по составам растворов и содержанию в них металлов приведены в таблице.

Таблица.

Номер раствора	1		2		3		4	5	6
Металл	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Cu	Cu	Cu
Исходный раствор, мг/л	370	31	2100	250	5100	422	650	3100	5600
Концентрат, мг/л	2700	315	6500	796	10800	1582	4750	8800	11800
Пермеат, мг/л	0,7	0,3	1,7	0,4	2,2	0,7	1,1	1,9	2,4

Содержание металлов в растворах обратноосмотической стадии.

Видно, что как для никель-кобальтовых (№№ 1-3), так и для медьсодержащих (№№ 4-6) растворов возможно весьма значительное, в 18-29 раз, концентрирование металлов. При этом, в частности, содержание меди в концентрате достигает значений, позволяющих ее извлекать методом электроэкстракции, а содержание никеля и кобальта позволит их осаждать в форме, например, гидроксокарбонатных соединений. Соотношение содержания металлов в концентрате и пермеате указывает на высокую, до 99,9 % селективность мембраны. Объем пермеата достигает 95-98 % объема перерабатываемого раствора и, таким образом, очищенная вода может быть возвращена в оборот предприятия для промывки электродов и ванн, снижая тем самым как водопотребление производства, так и объем промстоков. В случае же повышенных требований к чистоте промывки, полученный пермеат может быть подвергнут доочистке с получением деионизированной воды.

Проведенные укрупненные исследования обратноосмотического концентрирования медьсодержащих и медноникелевых модельных растворов с извлечением из полученных концентратов меди методом электроэкстракции показали, что:

 применительно к медьсодержащим растворам (исходная концентрация Cu 0,28 г/л) возможно получение концентрата с содержанием Cu 4,54 г/л (степень извлечения 99,3 %), из которого электроэкстракцией возможно извлечение меди со степенью извлечения 99,4 % и выходом по току 86 %; остаточное содержание меди в растворе после электроэкстракции 0,024 г/л, а ее сквозное извлечение в черновую медь 98,7 %.

- применительно к медноникелевым растворам (исходные концентрации Cu 0,26 и Ni 0,17 г/л) возможно получение концентрата с содержанием Cu 4,18 г/л и Ni 3,58 г/л, из которого степень извлечения

меди электроэкстракцией достигает 98,9 % при выходе по току 79 %; остаточное содержание никеля в растворе после электроэкстракции 3,6 г/л, меди – 0,04 г/л, сквозное извлечение меди в черновую медь составило 98,2 %, а никеля в раствор после электроэкстракции – 97,6 %.

Полученные результаты позволяют предложить обобщенную принципиальную технологическую схему утилизации промывных вод, содержащих медь, никель и кобальт, представленную на рисунке. После предварительной подготовки, обычно включающей в себя удаление твердых примесей, корректировку pH и восстановление окислителей, перерабатываемый раствор подвергается концентрированию на 1-ой обратноосмотической стадии с отделением пермеата, который может быть использован для нужд предприятия или подвергнут дальнейшей дополнительной очистке. Концентрированный раствор направляется на стадию электроэкстракции меди, которая для упрощения последующего извлечения никеля и кобальта может быть осуществлена методом мембранного электролиза. В этом случае может быть повышена степень извлечения меди из электролита, а также облегчена утилизация конечного (после извлечения Cu, Ni, Co) раствора на действующих очистных сооружениях.



Рис.. Принципиальная технологическая схема утилизации промывных вод.

Таким образом, применение обратного осмоса в технологиях утилизации промывных вод гальванических производств и предприятий по электрорафинированию меди, никеля и кобальта позволяет: - вернуть до 95-98 % объема промывных вод в виде очищенной воды в оборот предприятия;

- снизить в связи с этим как объем водопотребления предприятия, так и объем стоков, направляемых на очистные сооружения с соответствующим снижением на них нагрузки;

- извлечь цветные металлы в виде реализуемых продуктов – черновой меди, никель-кобальтового концентрата.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:.

- 1. Потапов В.В., Бровкин А.Е. Мембраны в очистке воды история и перспективы. / Мат. VII Всеросс. научнопракт. конф. «Природные ресурсы, их современное состояние, охрана, промысловое и техническое использование» (Петропавловск-Камчатский, 22-24 марта 2016 г.) в 2х частях. – КГТУ, 2016, с. 120-126.
- 2. Гридчин А.А., Сластенова Л.С., Сороколатова Е.В. Современные технологии очистки солесодержащих стоков в промышленности и энергетике. / Энергетик. 2016, № 8. с. 14-16.
- 3. Бикетова Л.В., Лисаков Ю.Н., Ершов С.Д. Разработка оптимальной технологии очистки сточных вод рафинировочного производства драгоценных металлов. / Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Техника и технологии. 2016, т. 9, № 5. с. 703-713.
- 4. Сухорукова Т.А., Борщев В.Я., Михайлова Л.Г. и др. Исследование процесса очистки сточных вод на ПАО «Пигмент». / Вестник Тамбовского Государственного Технического Университета. 2017, т. 23, № 1. с. 129-134.
- 5. Шариков Ю.В., Павлов Р.Д. Особенности тонкой очистки оборотных вод промышленных предприятий. / Вода Magazine. 2016, № 10 (110). с. 24-27.
- 6. Пат. РФ № 2271335. Способ очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества и неорганические соли. Опубл. 10.03.2006, БИ № 7.
- 7. Пат. РФ. № 2294794. Способ получения осветленной воды. Опубл. 10.03.2007, БИ № 7.
- 8. Пат. РФ № 2287490. Система обессоливания воды. Опубл. 20.11.2006, БИ № 32.
- 9. Пат. РФ. № 2427538. Способ получения глубоко обессоленной воды из пресных вод. Опубл. 27.08.2011, БИ № 24.
- 10. Пат. РФ. № 2515859. Способ и установка очистки заводских сточных вод. Опубл. 20.05.2014, БИ № 14.
- 11. Пат. РФ. № 2589139. Способ очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов. Опубл. 10.07.2016 БИ № 19.
- 12. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М., Ме-таллургия, 1971.
- 13. Брюквин В.А., Левин А.М. О возможности применения обратноосмотических процессов для утилизации промстоков гидрометаллургических производств. / Цветная металлургия. 2007, № 11. с. 24-26.
- 14. Левин А.М., Брюквин В.А. О применении обратного осмоса для утилизации никель-кобальтовых и медьсодержащих промышленных стоков и промывных вод. / Цветные металлы. 2008, № 6. стр. 39-41.
- 15. Левин А.М., Брюквин В.А. Об использовании обратноосмотической установки для утилизации никелькобальтовых промышленных стоков и промывных вод. / Цветные металлы. - 2010, № 12. - с. 32-33.

МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА И ОКИСЛИТЕЛЕЙ METHOD OF WATER PURIFICATION FROM ORGANIC COMPOUNDS UNDER PULSE ULTRAVIOLET RADIATION OF THE CONTINIUOUS SPECTRUM AND OXIDANTS

Левичев Н.А., Ершов Б.Г.

Levichev N.A., Ershov B.G.

Российская Федерация, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, еmail: n.a.levichev@qmail.com

Изучено разложение додецилсульфата натрия в воде под действием УФ излучения импульсной ксеноновой лампы и окислителей. Установлено, что наиболее эффективно процесс происходит в присутствии H₂O₂ и соли железа (II).

The decomposition of Sodium Dodecyl Sulfate in water under ultraviolet radiation from xenon flashlamp and oxidants has been studied. It was found that the process is most efficient in the presence of H_2O_2 and iron (II) salt.

Научное направление «Зеленая химия» возникло в 90-е годы XX века и инициировало активное развитие и внедрение новых методов очистки воды, которые получили общее название Advanced Oxidation Processes (AOP) или высокоинтенсивные окислительные процессы. Эти процессы объединены общим принципом: эффективное разрушение органических загрязнителей с использованием гидроксильных радикалов, генерируемых действием света и/или озоном, перекисью водорода и другими окислителями. AOPтехнологии позволяют разложить сравнительно небольшие концентрации органических соединений (на уровне 10-100 ПДК), устойчивых к традиционным методам водоподготовки. Их применение для получения питьевой воды и очистки сточных вод наиболее полно отвечает требованиям «Зеленой химии», поскольку позволяет получить свободную от загрязнителей воду, не используя при этом вредных веществ и не образуя токсичных побочных продуктов. Каждый из данных методов характеризуется широким диапазоном варьируемых параметров, а эффективность конкретного процесса для разложения определенного типа органического загрязнителя требует отдельного изучения.

Целью данной работы является сравнение различных вариантов АОР технологий по эффективности разложения модельного загрязнителя – додецилсульфата натрия (C₁₂H₂₅SO₄Na) с использованием импульсной ксеноновой лампы (ИКЛ) в качестве источника ультрафиолетового (УФ) излучения. Додецилсульфат натрия – это типичное поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое широко распространено в промышленности, быту и, соответственно, в сточных водах.

В существующих аналогичных технологиях наиболее распространенным источником УФ излучения является ртутная лампа низкого давления (РЛНД), имеющая линейчатый спектр излучения, в основном приходящийся на длину волны 253,7 нм. По сравнению с ртутными лампами низкого давления импульсные ксеноновые лампы обладают рядом преимуществ: высокая интенсивность излучения, возможность работы в широком температурном диапазоне, отсутствие необходимости предварительного прогрева лампы, мобильность и надежность работы установок, экологическая чистота (отсутствие ртути в лампах) и др. В качестве источника ультрафиолетового излучения нами была использована ИКЛ с межэлектродным расстоянием 120 мм и диаметром 5 мм, которая имеет сплошной спектр излучения в диапазоне 190-1000 нм, среднюю потребляемую мощность 200 Вт и работает с частотой следования импульсов 3,3 Гц.

Согласно результатам выполненных экспериментов наиболее эффективной для разрушения выбранного загрязнителя оказалась комбинированная технология – ультрафиолетовое излучение импульсной ксеноновой лампы, совмещенное с применением реактива Фентона (Fe²⁺ + H₂O₂). В этом режиме (процесс фото-Фентон) 2 минут облучения оказалось достаточно для разложения 10 мг/л додецилсульфата натрия до уровня ПДК, что в несколько раз эффективнее по сравнению с комбинацией ультрафиолетового излучения и перекиси водорода и значительно превосходит обычную УФ обработку (Рис. 1).



Рис. 1. Зависимость изменения концентрации додецилсульфата натрия от времени УФ облучения

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ РОДА *AZOSPIRILLUM* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ SE(0) INC DIOMASS OF DACTEDIA OF THE CENTRE AZOSDIDIL UNA FOD ODTAINING SELENTIMAON MANODADD

USING BIOMASS OF BACTERIA OF THE GENUS AZOSPIRILLUM FOR OBTAINING SELENIUM(0) NANOPARTICLES

МамченковаП.В.¹, Дятлова Ю.А.¹, Камнев А.А.¹, Тугарова А.В.¹

MamchenkovaP.V.¹, Dyatlova Yu.A.¹, Kamnev A.A.¹, Tugarova A.V.¹

1-Россия, ФГБУН Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Саратов

norgeadress@gmail.com

Использование живых организмов или экстрактов из них для получения различных наноструктур – активно развивающее в последние годы направление зеленой химии. Многие микроорганизмы способны к восстановлению оксоанионов селена до элементарного селена в аморфной модификации с образованием наночастиц (SeH4), которые часто покрыты различными биологическими молекулами, определяющими их стабильность и поверхностные свойства (в частности, дзета-потенциал). В данной работе получены SeH4 с использованием биомассы бактерий рода Azospirillum. Выделенные SeH4 были проанализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, методов колебательной спектроскопии и динамического светорассеяния.

The use of living organisms or extracts from them for obtaining various nanostructured materials is a branch

of "green chemistry" which has been actively developing in the recent years. Many microorganisms are capable of reducing selenium oxoanions to elementary Se in its amorphous modification with the formation of nanoparticles (SeNPs), which are often covered with various biomolecules that determine their stability and surface properties (e.g., zeta potential). In this work, SeNPs were obtained by using biomass of bacteria of the genus Azospirillum. The isolated SeNPs were characterised by transmission electron microscopy, vibrational spectroscopy and dynamic light scattering.

Микроорганизмы могут быть использованы для синтеза разнообразных наноструктур [1;2], в частности для получения наночастиц элементарного селена Se⁰ (SeH4) [3], Полученные таким способом наночастицы отличаются от химически синтезированных аналогов [4]. Биологические молекулы, ассоциированные с поверхностью наночастиц в процессе синтеза, могут определять стабильность коллоидных растворов и поверхностные свойства SeH4 [5;6].

Несмотря на то, что микробный синтез SeH4 достаточно давно привлекает внимание ученых, механизмы такого синтеза не до конца ясны [6]. Процесс бактериального синтеза селеновых наночастиц условно можно разделить на два процесса: восстановление селенит-ионов до элементарного селена и сборка наночастиц. Восстановление может производиться за счет тиоловых групп низко- и высокомолекулярных соединений, за счет действия различных мембранных редуктаз, системы тиоредоксин/тиоредоксинредуктаза и др. Считается, что главным механизмом детоксикации оксоанионов селена микроорганизмами (селениты и селенаты токсичны для живых организмов) является их восстановление тиоловыми группами различных соединений, так называемые Painter-type reactions [7]. Например, этот процесс может происходить с участием глутатиона или его функционального аналога у рода Bacillus, бациллитиола [8]. Показано участие нитратредуктазы в восстановлении селенита бактериями [9]. Это, вероятно, обусловлено структурным сходством селенит-ионов с нитрат-ионами, что способствует их включению в метаболизм азота. Неясно, однако, как происходит сборка таких SeH4. Предположительно этот процесс происходит либо с помощью чисто физического процесса оствальдовского созревания, либо с участием каких-либо биомакромолекул.

Основными проблемами при синтезе SeH4 бактериями являются гетерогенность получаемых наночастиц по размеру и форме, а также их внутриклеточный синтез и накопление, что усложняет их выделение из бактериальной биомассы. Данные проблемы могут быть решены подбором штаммов и условий культивирования.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что одни из наиболее изучаемых фитостимулирующих ризобактерий вида Azospirillum brasilense обладают способностью восстанавливать селенит-ионы до Se⁰ с образованием SeH4 [10].

В нашей работе были подобраны условия для экстраклеточного синтеза однородных по размеру сферических SeH4 с помощью типового штамма A. brasilense Sp245. Для получения SeH4 отмытые от культуральной среды клетки A. brasilense Sp245, выращенные до конца логарифмической фазы роста (18 ч), были инкубированы в течение 24 ч в стерильном физиологическом растворе, к которому был добавлен Na₂SeO₃ до конечной концентрации 10 мМ. Очистка SeH4 включала различные виды центрифугирования и фильтрование через 0.22-мкм фильтр, отмывку деионизированной водой и концентрирование наночастиц центрифугированием. Средний диаметр SeH4, определенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составлял ~80 нм, что подтверждалось данными, полученными с использованием метода динамического рассеяния света (ДРС); их дзета-потенциал составлял минус 21.5 мВ.

С использованием способа, описанного выше, были получены SeH4 с помощью других штаммов: A. brasilense Sp7 и Azospirillum thiophilum BV-S. В опытах с этими штаммами мы снизили концентрацию Na₂SeO₃ до 5 мМ. Полученные и выделенные SeH4 были охарактеризованы с помощью методов ИК-фурьеспектроскопии и КР-спектроскопии, а также ДРС и ПЭМ. На КР-спектрах SeH4, полученных как с использованием A. brasilense Sp7, так и A. thiophilum BV-S, наблюдался единичный уширенный интенсивный пик при 250 см⁻¹, который свидетельствует о том, что селен в SeH4 имеет аморфную модификацию. На ИКфурье-спектрах SeH4 присутствовали пики, указывающие на наличие в составе наночастиц биомакромолекул (в частности, белков и полисахаридов).

Ранее, при синтезе SeH4 с использованием биомассы A. brasilense Sp7, было показано, что изолированные от биомассы бактерий SeH4, помимо характерных полос колебаний функциональных групп биомакромолекул, имеют интенсивный пик валентных антисимметричных колебаний карбоксильной группы при 1565 см⁻¹, присутствие которой подтверждается также наличием и других пиков, соответствующих валентным симметричным и деформационным колебаниям этой группы [11] Это свидетельствует об относительно большом количестве карбоксильных групп, которые могут принадлежать как белкам, так и полисахаридам. Предполагается, что эти группы отвечают за отрицательный заряд полученных SeH4 [5;11]. В настоящем исследовании было показано, что количество таких групп уменьшается с количеством отмывок и, следовательно, они достаточно слабо связаны с поверхностью.

Таким образом, нами предложен простой способ синтеза SeH4 с использованием биомассы ризобактерий рода Azospirillum, позволяющий решить проблему гетерогенности и локализации бактериальных SeH4, и изучены их свойства методами ПЭМ, колебательной спектроскопии и ДРС.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-08-01302-а.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ:

- 1. T.J. Park, K.G. Lee, S.Y. Lee. Advances in microbial biosynthesis of metal nanoparticles. Appl. Microbiol. Biotechnol. 100(2) (2016) 521-534.
- 2. P. Singh, Y.-J. Kim, D. Zhang, D.-C. Yang. Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. Trends Biotechnol. 34(7) (2016) 588-599.
- 3. S. Shirsat, A. Kadam, Mu. Naushad, R.S. Mane. Selenium nanostructures: microbial synthesis and applications. RSC Adv. 5(112) (2015) 92799-92811.
- 4. R.S. Oremland, M.J. Herbel, J.S. Blum, S. Langley, T.J. Beveridge, P.M. Ajayan, T. Sutto, A.V. Ellis, S. Curran. Structural and spectral features of selenium nanospheres produced by Se-respiring bacteria. Appl. Environ. Microbiol. 70(1) (2004) 52-60.
- 5. R. Jain, N. Jordan, S. Weiss, H. Foerstendorf, K. Heim, R. Kacker, R. Hübner, H. Kramer, E.D. van Hullebusch, F. Farges, P.N.L. Lens. Extracellular polymeric substances govern the surface charge of biogenic elemental selenium nanoparticles. Environ. Sci. Technol. 49(3) (2015) 1713-1720.
- 6. A.V. Tugarova, A.A. Kamnev. Proteins in microbial synthesis of selenium nanoparticles. Talanta 174 (2017) 539-547.
- 7. E.P. Painter. The chemistry and toxicity of selenium compounds with special reference to the selenium problem. Chem. Rev. 28 (1941) 179-213.
- 8. S. Lampis, E. Zonaro, C. Bertolini, P. Bernardi, C.S. Butler, G. Vallini. Delayed formation of zero-valent selenium nanoparticles by *Bacillus mycoides* SeITE01 as a consequence of selenite reduction under aerobic conditions. Microb. Cell Fact. 13(1) (2014) 35.
- 9. M. Sabaty, C. Avazeri, D. Pignol, A. Vermeglio. Characterization of the reduction of selenate and tellurite by nitrate reductases. Appl. Environ. Microbiol. 67(11) (2001) 5122–5126.
- 10. A.V. Tugarova, E.P. Vetchinkina, E.A. Loshchinina, A.M. Burov, V.E. Nikitina, A.A. Kamnev. Reduction of selenite by *Azospirillum brasilense* with the formation of selenium nanoparticles. Microb. Ecol. 68(3) (2014) 495-503.
- 11. A.A. Kamnev, P.V. Mamchenkova, Yu.A. Dyatlova, A.V. Tugarova. FTIR spectroscopic studies of selenite reduction by cells of the rhizobacterium *Azospirillum brasilense* Sp7 and the formation of selenium nanoparticles. J. Mol. Struct. 1140 (2017) 106-112.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА THE DEVELOPMENT OF NEW RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES FOR RECYCLING OF ALUMINA PRODUCTION MUDS

Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Скачков В.М., Яценко С.П., Суриков В.Т.,

Скрябнева Л.М., Сабирзянов Н.А.

Pasechnik L.A., Medyankina I.S., Skachkov V.M., Yatsenko S.P., Surikov V.T., Skryabneva L.M., Sabirzyanov N.A.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, pasechnik@ihim.uran.ru

Предложены новые технологические подходы, направленные на решение проблемы комплексной переработки красных шламов – щелочных отходов глиноземного производства с получением полезных продуктов. Описана перспективная карбонизационная технология извлечения скандия, обладающего высокой добавочной стоимостью. Установлены условия обесщелачивания и синтеза магнетита при гидротермической обработке шламов в присутствии Ca(OH)₂ и FeSO₄. Полученный материал подвергнут магнитному обогащению с выделением магнетитовой фракции. Показано, что комбинирование разрабатываемых способов позволяет полностью разделять многокомпонентные отходы глиноземного производства и сохранять невосполняемые природные минеральные ресурсы.

New technological approaches aimed at solving the problem of complex processing of red muds – alkaline wastes of alumina production with obtaining of useful products are proposed. A promising carbonation technology for the extraction of scandium with a high added value is described. The conditions for the desalting and synthesis of magnetite during the hydrothermal treatment of muds in the presence of $Ca(OH)_2$ and $FeSO_4$ are established. The obtained material is subjected to magnetic enrichment with the isolation of the magnetite fraction. It is shown that the combination of the developed methods makes it possible to completely separate the multi-component wastes of alumina production and to preserve non-renewable natural mineral resources.

Во всем мире одной из наиболее актуальных проблем промышленности является создание комплексных технологий переработки минерального сырья, связанной с решением задач энерго- и ресурсоэффективности технологических процессов, рационального природопользования и снижения экологической нагрузки при хранении отходов. В цветной металлургии самым масштабным источником отходов (твердых, жидких и газообразных) в настоящее время остается глиноземное производство. Твердые остатки от переработки бокситов – красные шламы – складируются в специально оборудованных шламоотвалах с целью исключения их воздействия на окружающую среду и человека. Однако действительность оказывается таковой, что нередко возникающие при хранении токсичных отходов чрезвычайные ситуации приводят к утечке подшламовых вод в подземные источники, пылеуносу высокодисперсной пульпы с поверхности отвалов, и даже к экологическим катастрофам с прорывом и разрушением дамбы шламохранилища. Поэтому новые внедряемые технологии должны быть основаны на полной переработке исходного минерального сырья, кроме того, несомненно, необходимо вовлекать в утилизацию текущие и накопленные техногенные отходы.

В мировой практике развиваются два направления рециклинга красных шламов (КШ). По первому варианту пирометаллургическая переработка КШ предполагает выделение металлического железосодержащего продукта и глиноземистого шлака для производства цемента и получения стройматериалов. Исследователи при разработке этого подхода придерживаются единого мнения, что для

853

привлечения железосодержащих добавок, полученных из КШ, в черную металлургию необходимо проведение предварительного обесщелачивания, а также восстановительного отжига.

Второй подход объединяет гидрохимические способы, в основе которых лежат гибкие технологии блочного типа для последовательного разделения компонентов. Глубокая химическая переработка КШ предполагает получение в первую очередь наиболее ценных и доступных продуктов: концентратов РЗМ, оксидов скандия, иттрия, пигментов, коагулянтов, глинозема и других. Первым этапом блочной технологии является гидроциклонная и трехстадийная мокрая магнитная сепарация с выделением до 25% перерабатываемого КШ в глиноземистоизвестковый (32% Al₂O₃, 27% CaO), более 35% в железорудный (Fe₂O₃ > 55%) и до 10% в редкоземельный (Sc₂O₃ 350 г/т) концентраты. Основой получения пигментов являются содержащиеся в КШ оксиды титана и железа (массовая доля ~ 45%). При этом цветовая гамма пигментов может быть от черной до светло-желтой. Кислые алюмо-железистые коагулянты являются побочным продуктом кислотного вскрытия КШ.

Другим оригинальным подходом, разработанным нами в последнее время, является содо-щелочная технология обработки КШ. Этот способ, ориентированный главным образом на получение скандиевой продукции, не требует масштабных затрат, хотя и дает относительно невысокую (до 20-30%) степень извлечения скандия. Карбонизационная технология извлечения дефицитного скандия, уже используемого в составах прочных коррозионностойких алюминиевых сплавов авиа- и ракетостроения, уже оценена как одна из перспективных и нашла своих сторонников. Технически модифицированный вариант карбонатного комплексования скандия с получением скандий-содержащего концентрата внедряется в укрупненных масштабах ОК «РУСАЛ».

Проведение предварительной автоклавной обработки исходного щелочного КШ с добавлением извести по разработанному нами способу позволяет вернуть в основное глиноземное производство большую часть алюминия из КШ (>70%) и снизить содержания Na₂O в шламовом остатке до <1%. Осуществление повторной автоклавной обработки приводит к повышению содержания общего железа в отработанном низкощелочном красном шламе. Таким образом, очевидной становится необходимость использования железосодержащего шлама для черной металлургии.

Массовая доля железа общего в магнетитовых концентратах в настоящее время, как за рубежом, так и в России находится примерно на одном уровне 60,0 – 67,5 %. Их доводка до технологически приемлемого содержания железа производится за счет включения обогатительных методов. Однако высокая дисперсность красных шламов (более 80 % фракция до —0,5 мкм) зачастую исключает возможность применения гравитационных методов обогащения. Практически полное отсутствие в текущих шламах Уральских алюминиевых заводов железосодержащих минералов (магнетит, гетит), обладающих высокой магнитной восприимчивостью, делает малоэффективной низко градиентную магнитную сепарацию. Низкий выход железа с магнитной фракцией может быть объяснен тесным прорастанием магнетита и маггемита с гематитом, а также изоморфным вхождением алюминия в кристаллическую решетку магнитных минералов. Повышение магнитных свойств красных шламов за счет максимально возможного перевода гематита в магнетит в настоящее время предлагается только магнетизирующим обжигом при температурах до 1400 °C в восстановительной газовой атмосфере СО₂ и Н₂.

Нами предложено выщелачивание глинозема из красного шлама ОАО «БАЗ» при одновременном введении Ca(OH)₂ и сульфата железа FeSO₄ с целью получения низкощелочного богатого по железу шлама, обладающего магнитными свойствами. Из полученных образцов низкощелочных железосодержащих шламов после гидротермальной обработки под воздействием постоянного магнитного поля выделены сильномагнитные фракции. Выход железосодержащего магнитного концентрата с увеличением количества добавки соли Fe (II) существенно повышается. Присутствие в обогащенных железом фракциях частиц магнетита Fe₃O₄ обнаруживается визуально. Немагнитная фракция окрашена в интенсивный красно-

854

коричневый цвет, что свидетельствует о высоком остаточном содержании оксидов железа.

Таким образом, показана перспективность блока технологии гидрохимического синтеза магнетита при одновременном обесщелачивании красных шламов глиноземного производства. Магнитный концентрат, полученный из железосодержащих шламообразующих компонентов, является перспективным материалом для синтеза магнитных порошков, пигментов, но в большей степени будет востребован как сырье для черной металлургии.

Имеющиеся в Институте разработки по различным вариантам переработки КШ, защищенные пакетом патентов, подтверждают перспективность создания такого производства. Масштабная утилизация шлама позволит также одновременно решить комплекс социальных вопросов посредством создания рабочих мест и облегчит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН по теме № АААА-А16-116122810213-2 и при частичной финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований Президиума УрО РАН, проект № 15-11-3-20.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРУБЧАТОЙ МАТРИЦЫ MG3SI2O5(OH)4 ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ РВ(NO3)2 ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

THE MODIFICATION OF THE TUBULAR MATRIX MG₃SI₂O₅(OH)₄ AQUEOUS SOLUTIONS OF PB(NO₃)₂ AT A VARIATION OF TEMPERATURE AND PRESSURE

Поджарова Е.В, Масленникова Т.П.

Podzharova E.V, Maslennikova T.P.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия e-mail: chelka9684@rambler.ru, maslennikova.tp@iscras.ru

Произведен синтез гидросиликатных нанотрубок Mg₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила в гидротермальных условиях, контроль степени их чистоты. Осуществлено заполнение нанотрубок водным раствором нитрата свинца с концентрациями 0.01 M и 0.05 M при различных температурах и давлениях. Исследованы исходные и модифицированные образцы нанотрубок, заполненные раствором Pb(NO₃)₂, с помощью дифракционного рентгенофазового анализа. Установлено, что данные частицы находятся в нанометровом размерном диапазоне. Этот факт косвенно свидетельствует о том, что наночастицы находятся либо на поверхности гидросиликата в межфибрильном пространстве нанотрубок, а также вполне могут располагаться внутри канала и в межслоевых пространствах наносвитка.

Produced synthesis hydrosilicate nanotubes of the Mg₃Si₂O₅(OH)₄ with the structure of chrysotile under hydrothermal conditions, control of the degree of their purity. Implemented filling of nanotubes with an aqueous solution of lead nitrate with concentration of 0.01 M and 0.05 M at different temperatures and pressures. Investigated original and modified samples of nanotubes, filled with a solution of Pb(NO₃)₂ using x-ray diffraction analysis. Found that these particles are in the nanometer size range. This fact indirectly indicates that the nanoparticles are located either on the surface of the silicate hydrate in the space miribilla nanotubes, and may be located inside the channel and in the interlayer spaces of nanoswitch.

Заполнение внутреннего канала нанотрубок остается одним из интереснейших вопросов, связанных с развитием нанотехнологий, поскольку в них можно не только "загонять" атомы и молекулы поодиночке, но и

буквально помещать различные соединения. Как показывают прошлые эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, втягивая в себя вещество [1]. Таким образом, нанотрубки можно использовать как наноконтейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: ядовитых газов, компонентов отработавшего топлива и даже расплавленных металлов. Также нанотрубки являются адсорбентами при очистке воды [2].

Целью работы является изучение взаимодействия гидросиликатных нанотрубок Mg₃Si₂O₅(OH)₄ с водным раствором Pb(NO₃)₂ при вариации температуры и давления.

Нанотубулярный Mg₃Si₂O₅(OH)₄ получали гидротермальным синтезом при температуре 350 °C и давлении 70 МПа в среде водного раствора NaOH (1 масс. %) в течение 24 часов. В качестве исходных компонентов использовали оксид магния и силикагель марки КГСМ в стехиометрическом соотношении 3 : 2 [1]. Раствор NaOH готовили непосредственно перед началом синтеза. Приготовленные из исходной смеси суспензии заливали в платиновые тигли, которые загружали в герметично закрывающиеся автоклавы из нержавеющей стали объемом 60-70 см³. Автоклавы помещали в печь, где выдерживали при заданной температуре. Необходимое давление создавали, регулируя температуру и степень заполнения автоклава водой, коэффициент заполнения взяли из таблицы Кеннеди [3]. По окончанию синтеза продукты промывали в дистиллированной воде до нейтральной реакции, после чего проводили их сушку при температуре 110-120 °C.

Для заполнения нанотрубок, растворы с концентрацией 0.01 М и 0.05 М нитрата свинца, готовили перед первым синтезом, и в дальнейшем хранили в колбах с резиновой пробкой в темном шкафу при комнатной температуре. Обработка нанотрубок этими растворами проводилась при различных температурно-временных параметрах: при температурах 50 и 80 °C, продолжительностью 10 ч с постоянным перемешиванием и без него, а также в гидротермальных условиях при температуре 180 °C, давлении 10 МПа, продолжительностью 2, 4, 20 и 24 ч.

В бюксы помещали навески нанотрубок массой 0.040 мг. Бюксы с нанотрубками заливали водными раствором нитрата свинца по 8 см³ с соответствующей концентрацией и выдерживали при вышеперечисленных параметрах. По истечении времени выдержки бюксы доставали из печей, охлаждали, затем промывали материал дистиллированной водой (2 раза по 50 см³), переливали всё в выпарительные чашки и высушивали при температуре 50 °C.

Готовые образцы изучали при помощи различных физико-химических методов анализа (РФА, ПЭМ, ИКспектроскопия, определение удельной поверхности по методу БЭТ, химический анализ).

В результате исследований установлена сохранность трубчатой морфологии частиц. Заполнение трубчатой матрицы нитратом свинца при повышении температуры вплоть до 50 °С и постоянном перемешивании идет более интенсивно. Также зафиксировано большее количество локализованного нитрата свинца в нанотрубчатой матрице по сравнению с такими же условиями (температура, концентрация соли и время воздействия), но без перемешивания.

Таким образом, можно утверждать, что добавление к температуре фактор постоянного перемешивания позволяет сократить время заполнения нанотрубок водным раствором нитрата свинца.

В гидротермальных условиях также происходит заполнение трубчатой матрицы, большая часть нитрата свинца превращается в оксиды (PbO₂, PbO) под действием температуры и давления.

Форма пиков полученных соединений (оксидов свинца) позволяет сделать вывод, что данные частицы находятся в нанометровом размерном диапазоне.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 17 (координатор акад. Н.Т. Кузнецов) и стипендии Президента РФ (грант № СП-2302.2015.1). Список источников:

- 1. Корыткова, Э.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ / Э.Н. Корыткова [и др.] // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 1. С. 69-78.
- 2. Xiao-Kun She, Xia Wang, Jia-Bin Zhou, Ru-Song Zhao. Journal of Chromatography A, 2015, 1423, 31–38.
- 3. Kennedy, G.C. Pressure-Volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures / G.C. Kennedy // Am. Jour. Sci. 1950. V. 248. P. 540–564.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ДО ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА НЕГО

INVESTIGATION OF INDUCTION PERIOD OF THE REACTION OF GLYOXAL OXIDATION INTO GLYOXYLIC ACID AND SOME PARAMETERS WHICH INFLUENCE ON IT

Саликов А.С., Поздняков М.А., Ботвин В.В., Филимошкин А.Г.

Salikov A.S., Pozdniakov M.A., Botvin V.V., Filimoshkin A.G. Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, kanvas15@gmail.com, mks123@yandex.ru, botvinilo1991@gmail.com, filag05@rambler.ru

Глиоксаль – удобный исходный компонент получения глиоксалевой кислоты методом окисления азотной кислотой в водном растворе. Данная реакция окисления характеризуется продолжительным индукционным периодом, величина которого зависит от состава окисляемой смеси, температуры процесса окисления и времени экспозиции смеси глиоксаль/HCl. С использованием установки на базе Arduino нами были точно установлены величины индукционных периодов реакции и на их основе предположен механизм накопления окисляемой формы глиоксаля.

Glyoxal is a convenient starting component for the preparation of glyoxylic acid by nitric acid oxidation in an aqueous solution. Reaction of oxidation is characterized by a long induction period, the magnitude of which depends on the composition of the oxidizable mixture, the temperature of the oxidation process and the exposure time of the glyoxal/HCl mixture. The values of the induction periods of the reaction were accurately determined by using of Arduino-based unit and, as a result, mechanism of accumulation of the oxidizable form of glyoxal was suggested based on them.

Глиоксалевая кислота (ГК) – предельная одноосновная оксокислота, является простейшим представителем этого класса соединений, проявляющим одновременно химические свойства карбоновой кислоты и альдегида. Многообразие реакций, в которые она способна вступать, обеспечивает её применение во многих химических процессах, проводимых как в лабораторных, так и в промышленных условиях. ГК находит широкое применение в следующих областях:

- получение синтетического ванилина (до 45% потребления производимой ГК);
- получение анестетиков, антибиотиков, препаратов для кардиологии;
- производство косметических средств;
- производство агрохимикатов;
- в специальной химии (ракетное топливо, бризантные вещества);
- синтез биоразлагаемых полимеров.
- В настоящее время для производства ГК в промышленности используют следующие процессы:

- электрохимическое восстановление щавелевой кислоты (ЩК) на свинцовых электродах;
- гидролиз дихлоруксусной кислоты;
- озонолиз малеиновой кислоты;
- окисление коммерческого глиоксаля (ГО) азотной кислотой (HNO₃).

Коммерческий ГО (кГО) представляет собой сложную смесь n-меров, мономерной формы ГО и её гидрата (Рис.1), находящуюся в равновесии.



Метод окисления кГО с помощью HNO₃ считается наиболее простым в аппаратурном оформлении и доступным из способов синтеза ГК сопряжённый, тем не менее, с достаточно сложным процессом разделения целевого продукта и побочной ЩК. Выделение ГК из продуктов окисления кГО – сложный процесс, использующий разнообразные технологические приёмы и решения. Среди методов выделения можно отметить: отделение загрязнителей с паром, экстракция целевой ГК рядом аминов и, кроме того, ряд процессов использует синтезированную ГК без непосредственного выделения. Ранее нами был предложен и запатентован собственный простой и эффективный способ разделения ГК и ЩК [1].

Кроме того, мы отметили увеличение выхода целевой ГК при окислении HNO₃ водных растворов кГО, к которым добавляли эквивалентные количества HCL. На основании полученных данных нами предположен ряд процессов, происходящих в подкисленных растворах кГО (Рис.2).



Экзотермическая реакция окисления ГО до ГК начинается после определённого индукционного периода (тинд), величина которого соответствует экспериментальному проявлению признаков реакции от момента смешения реагентов. Установлено, что величина тинд зависит от Т °C, количества HCl и времени экспозиции кГО с HCl. Таким образом, величина тинд в конечном счёте зависит от скорости генерирования в

растворе субстрата IV (Рис. 2), который в результате взаимодействия с HNO₃ превращается в ГК. Мы предложили использовать HNO₃ не только в качестве окислителя, но и своеобразного «химического зонда», откликающегося только на субстрат IV. Для этого, к смеси ГO/HCl, нагретой до заданной температуры и выдержанной 30 или 90 минут, добавляли при перемешивании порцию HNO₃. Для непрерывной регистрации текущей температуры реакционной смеси мы использовали установку типа «data-logger», состоящую из платы Arduino Uno, температурного датчика типа TD18S20 в закрытом исполнении и модуля чтения/записи SD-карт для хранения зарегистрированных данных. С использованием полученных данных строили график зависимости T=f(τ) (a), по дифференциальной форме (b) которого (Рис. 3) определяли т_{инд}, значения которых представлены на Рис.4.





соотношениях ГО/НСІ и времени их экспозиции до добавления HNO3

Таким образом, увеличение количества HCl вдвое приводит к снижению тинд реакции окисления в 1,8-2,5 раза, увеличение времени экспозиции смеси ГО/HCl втрое приводит к снижению тинд реакции окисления в 2,0-2,2 раза. Также, увеличение T на каждые 10 °C приводит к снижению тинд реакции окисления в 1,7-2,3 раза. Всё это указывает на непрерывно протекающий процесс разрушения n-меров в кГО, в результате которого накапливается и окисляется субстрат IV (Рис.2). Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Пат. 2573839 Российская Федерация, МПК7 С07С59/153, С07С51/41,
- С07С51/43, С07С51/42. Способ выделения глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля / Поздняков М.А., Рубцов К.В., Филимошкин А.Г., Князев А.С.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский государственный университет". – опубл. 27.01.2016, Бюл. № 3 – 6 с.

ВЛИЯНИЕ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТРАТОВ НА ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕАДДИТИВНОСТИ В СИСТЕМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ СУЛЬФИД-АНИОНА И 2-АМИНО-3-МЕРКАПТОПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

THE EFFECT OF THE TOTAL CONCENTRATION OF SUBSTRATES ON THE DEVELOPMENT OF NON-ADDITIVITY EFFECTS IN THE SYSTEM OF CATALYTIC OXIDATION OF SULFIDE ANION AND 2-AMINO-3-MERCAPTOPROPANOIC ACID BY MOLECULAR OXYGEN

Сивцева А.В., Лебедев М.П., Яковлева С.П., Сивцев П.В. Sivtseva A.V., Lebedev M.P., Yakovleva S.P., Sivtsev P.V.

Российская Федерация, ФГБУН ИФТПС СО РАН, sianva@yandex.ru

Исследовано окисление смесей сульфида натрия и 2-амино-3-меркаптопропановой кислоты при их разных суммарных концентрациях, равных 0,075; 0,15 и 0,2 М при рН_{исх} = 12,5, , соотношение субстратов было взято равным [Na₂S]/[CySH]=70/30; 80/20 и 90/10. Положительные эффекты неаддитивности (Ξ) наблюдаются при суммарной концентрации 0,2 М, причем наибольшие их значения при соотношении субстратов равном [Na₂S]/[CySH]=80/20. Изохроны сильно различаются в зависимости от суммарной концентрации субстратов лишь в первые минуты опыта и стремятся к нулевым значениям Ξ (как к аттрактору), либо из области положительных, либо из области отрицательных значений в зависимости от суммарной концентрации субстратов.

The oxidation of mixtures of sodium sulfide and 2-amino-3-mercaptopropanoic acid at their different total concentrations equal to 0.075; 0.15 and 0.2 M at pH = 12.5, the substrate ratio was taken to be [Na2S]/[CySH] = 70/30; 80/20 and 90/10. Positive effects of non-additivity are observed at a total concentration of 0.2 M, with their largest values at the ratio of substrates equal to [Na2S]/[CySH] = 80/20. Isochrones differ depending on the total concentration of substrates only in the first minutes of the experiment and tend to zero values of Ξ (as to the attractor), or from the region of positive or negative values of Ξ , depending on the total concentration of substrates.

Эффекты неаддитивного повышения активности, селективности и других характеристик, которые могут возникать при усложнении компонентного состава катализатора широко используются в практике. Однако, компонентный состав каталитической системы можно усложнять также введением в нее дополнительных субстратов, осуществляя протекание двух и более реакций в присутствии одного катализатора.

Как сульфид натрия, так и 2-амино-3-меркаптопропановая кислота, которую можно считать моделью меркаптанов, относятся к серосодержащим веществам, которые в больших количествах присутствуют в

сернисто-щелочных сточных водах в виде отходов нефтеперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности. Токсичность таких стоков не позволяет сбрасывать их в водоемы или на грунт даже после значительного разбавления. Поэтому проблема утилизации серосодержащих отходов до сих пор является актуальной, а их каталитическое жидкофазное окисление экологически чистым окислителем – кислородом – значимым и перспективным.

В работе [1] все исследования по окислению смесей сульфида натрия и 2-амино-3меркаптопропановой кислоты были проведены при одной и той же их суммарной концентрации, равной 0,1 М. Аналогичные исследования в настоящей работе осуществляли с четырьмя дополнительными суммарными концентрациями субстратов, равными 0,05; 0,075; 0,15 и 0,2 М при рН_{исх} = 12,5, при T=313 К, соотношение субстратов было взято равным [Na₂S]/[CySH]=70/30; 80/20 и 90/10, поскольку именно при 80/20 наблюдался положительный эффект неаддитивности (Ξ). Во всех этих исследованиях сохраняли постоянными температуру, массу катализатора, содержание в нем активной фазы, объем реакционной смеси и pH исходных растворов.

Уровень кислотности среды для этой серии опытов был избран равным 12,5, поскольку при данном рН и выше, скорость окисления цистеина в цистин перестает зависеть от рН и начинает лимитироваться скоростью окисления цистина в продукты.

Показано, что положительные эффекты неаддитивности наблюдаются при самой большей исследованной суммарной концентрации равной 0,2М, причем наибольшие их значения также зафиксированы при соотношении субстратов равном [Na₂S]/[CySH]=80/20, как и в случае суммарной концентрации равной 0,1М.

Изохроны сильно различаются в зависимости от суммарной концентрации субстратов лишь в первые минуты опыта и стремятся к нулевым значениям Ξ (как к аттрактору), либо из области положительных, либо из области отрицательных значений Ξ в зависимости от суммарной концентрации субстратов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Жиленко М.П., Руденко А.П., Сивцева А.В.//Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2001. Т.42. №6. С.394-398.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИСАХАРИДОВ APPLICATION OF POLYSACCHARIDE NANOCRYSTALS

Сотникова Ю.С.¹, Мельников И.С.¹, Демина Т.С.^{2,1}, Истомин А.В.², Акопова Т.А.², Зеленецкий А.Н.², Бабаевский П.Г¹

J.S. Sotnikova¹, I.S. Melnikov¹, T.S. Demina²¹, A.V. Istomin², T.A. Akopova², A.N. Zelenetskii², P.G. Babaevskii¹

1 - Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), МАИ. Е -mail: sotnikova 94@mail.ru

2 - Россия, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ИСПМ РАН. Е -mail: detans@gmail.com

Нанокристаллические полисахариды – высококристаллические наночастицы, получаемые гидролизом аморфных областей – являются перспективными материалами для применения в различных областях: от пищевой промышленности до создания интеллектуальных композиционных материалов. В работе получены и исследованы методами атомно-силовой микроскопии, динамического лазерного светорассеяния и УФспектрофотометрией нанокристаллические полисахариды, выделенные из льняной целлюлозы и хитина панциря крабов. Оценена перспективность их введения в пленочные и трехмерные материалы из гуара и гидроксипропилгуара для регулирования структуры, сорбционных и деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов, а также их способность стабилизировать границу раздела фаз

масло/вода.

Polysaccharide nanocrystals - highly crystalline nanoparticles obtained by hydrolysis of amorphous regions - are promising materials for application in a range of areas: from food industry to development of smart composite materials. Polysaccharide nanocrystals were isolated from flax cellulose and crab shells chitin and studied using atomic-force microscopy, dynamic laser light scattering and UV-spectrophotometry. The effectiveness of their application as fillers for composite films and three-dimensional materials based on guar or hydroxypropyl guar to regulate their structure, sorption and mechanical properties as well as their ability to stabilize the oil/water interface were evaluated.

Природные полисахариды широко применяются в различных областях промышленности, т.к. выделяются в большом количестве из возобновляемых ресурсов и обладают рядом ценных свойств. Разработка новых экологически обоснованных технологий, которые бы позволили более полно использовать их потенциал, являются важным трендом развития науки и технологии. Рациональная переработка отходов агро- и аквахозяйств позволяет не только бережнее относится к природе, но и увеличить использование экологически чистых и натуральных компонентов в жизни граждан. Так, наиболее распространенные в природе полисахариды – целлюлоза и хитин – являются, с одной стороны, отходами деревообрабатывающей промышленности и промысла мяса крабов/креветок, но с другой – исходным сырьем для получения нанокристаллических полисахаридов.

Целлюлоза и хитин являются структурными полисахаридами и в природе служат армирующим материалом клеточной стенки. Для этих полисахаридов характерна линейная конформация макромолекул, которые образуют фибриллярные структуры, закрепленные водородными связями. Выделение кристаллических структур путем гидролиза аморфных областей целлюлозы и хитина позволяет получать нанокристаллические полисахариды – наноразмерные высококристаллические анизометрическме частицы – которые обладают набором ценных свойств и перспективны в таких областях как создание функциональных материалов различного назначения, в пищевой промышленности и т.д [1].

Существующие области применения нанокристаллических полисахаридов (НК) весьма разнообразны. Основываясь на биомиметическом подходе, НК широко используют в качестве армирующих анизометрических наноразмерных наполнителей при получении функциональных композиционных материалов, в том числе механически адаптивных материалов и материалов с эффектом памяти формы. Важным достоинством использования НК в качестве наполнителя является их природное происхождение, что обеспечивает возможность разработки экологически чистых биодеградируемых упаковочных материалов (в т.ч. пищевых) с повышенными механическими характеристиками и регулируемыми барьерными и сорбционными свойствами [2, 3]. В литературе также описаны разнообразные композиционные материалы медико-биологического назначения, содержащие НК: матриксы для регенеративной медицины, системы доставки биоактивных/лекарственных веществ и др. Относительно новой и динамически развивающейся областью применения НК является их использование в качестве поверхностно-активных веществ, что перспективно для применения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности (вспомогательные материалы для создания различных лекарственных форм, покрытия таблеток, оболочки микрокапсул). Суспензии НК целлюлозы и хитина из-за их высокой анизометрии обладают уникальными оптическими свойствами, такими как холестерическая жидкокристалличность (хиральность) и двойное лучепреломление. Эти ценные характеристики также используют для создания интеллектуальных (самостоятельно излечиваемых и оптико-перестраиваемых) материалов на основе НК.

Целью работы являлась оценка перспективности использования нанокристаллических целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ), выделенных из льняной целлюлозы и хитина панциря крабов, в качестве армирующих

862

наноразмерных наполнителей, а также поверхностно-активных веществ для стабилизации эмульсий Пикеринга.

НКЦ и НКХ были получены кислотным гидролизом целлюлозы из льняной тресты и хитина панциря крабов [4,5]. Форму и размер частиц НКЦ и НКХ оценивали методом атомно-силовой микроскопии и анализ полученных микрофотографий показал, что средний диаметр НКЦ составлял 85 ± 39 нм, средняя длина 159 ± 89 нм; для НКХ эти параметры были 93 ± 42 нм и 131 ± 94 нм, соответственно.

Перспективность применения полученных НК в качестве анизометрических наполнителей пищевых покрытий была исследована на примере пленок и макропористых губок из гуара и гидроксипропилгуара. Исследование деформационно-прочностных характеристик пленок, полученных из 1 мас.% водных растворов гуара и гидроксипропил гуара, содержащих 0–10 мас.% лиофилизованных дисперсий НКЦ и НКХ, показало, что введение НК приводит к улучшению механических свойств при наполнении пленок 0.5 — 1 мас. % вне зависимости от природы наполнителя и полимерной матрицы, а при увеличении содержания нанокристаллических полисахаридов до 10 мас. % наблюдается снижение прочности на разрыв [5]. Введение НК различных типов также позволяет регулировать трехмерную структуру губок из гуара и гидроксипропилгуара.

Наряду с возможностью использования НК в качестве функциональных наполнителей их также можно использовать в качестве поверхностно-активных веществ природного происхождения. В большинстве случаев для стабилизации границы раздела фаз в эмульсиях используют амфифильные полимеры, но также возможно получение эмульсий Пикеринга, в которых стабилизация обеспечивается твердыми частицами [6]. В отличие от классических систем, такие эмульсии зачастую более стабильны, воспроизводимы и позволяют или снизить содержание эмульгатора или вообще исключить его применение. Одной из самых последних тенденций в применении эмульсий для пищевой промышленности является использование именно природных наночастиц для их стабилизации [7]. В литературе представлены отдельные работы по использованию НК для стабилизации эмульсий типа «масло в воде» [8, 9].

В нашей работе была исследована эффективность использования НКЦ и НКХ для стабилизации эмульсий типа «масло в воде» в процессе получения полимерных микрочастиц методом испарения растворителя из дисперсной «масляной» фазы. Выход микрочастиц из поли(L,L-лактида), стабилизированных НК превышает выход микрочастиц, полученных с использованием в качестве эмульгатора поливинилового спирта и растет при увеличении концентрации нанокристаллов в дисперсионной среде. Средний размер микрочастиц уменьшается нанокристаллов. Способность при увеличении концентрации нанокристаллического хитина закрепляться на границе масло/вода и стабилизировать эмульсии выше, чем у нанокристаллической целлюлозы. Исследование морфологии поверхности микрочастиц методом сканирующей электронной микроскопии показало, что при использовании в дисперсионной "водной" среде НК поверхность микрочастиц более гетерогенная, чем в случае использования классического эмульгатора.

Таким образом, получение нанокристаллических полисахаридов является перспективным подходом не только к рациональному использованию отходов агро- и аквахозяйств, но и созданию различных функциональных материалов. Нанокристаллические полисахариды можно использовать как для регулирования свойств пищевых упаковочных материалов и продуктов, так и для разработки интеллектуальных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Huang J., Chang P.R., Lin N. Polysaccharide-Based Nanocrystals: Chemistry and Applications. Willey. 2015. P. 328.
- Salaberria A.M, Labidi J., Deaz R.H., Fernandes S.C.M. Role of chitin nanocrystals and nanofibers on physical, mechanical and functional properties in thermoplastic starch films // Food Hydrocolloids. - 2015. - V. 46. -P.93-102.

- 3. George J., Siddaramaiah. High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals // Carbohydrate Polymers. 2012. V.87. P.2031–2037.
- 4. Истомин А.В., Демина Т.С., Субчева Е.Н., Акопова Т.А., Зеленецкий А.Н. Нанокристаллическая целлюлоза из льняной тресты: получение, структура и применение // Химические волокна. - 2016. - № 3.- С. 22-25;
- 5. Сотникова Ю.С., Демина Т.С., Истомин А.В., Свидченко Е.А., Субчева Е.Н., Сурин Н.М., Акопова Т.А., Зеленецкий А.Н. Материалы на основе гуара и гидроксипропилгуара, наполненные нанокристаллическими полисахаридами // Химические волокна. - 2017.- № 3 - С. 52-59;
- 6. Wu J., Ma G.H. Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference // Small. 2016. V. 12. P. 4633-4648;
- 7. Linke C., Drusch S. Pickering emulsions in foods opportunities and limitations // Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017. http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2017.1290578;
- Tzoumaki M.V., Moschakis T., Scholten E., Biliaderis C.G. In vitro lipid digestion of chitin nanocrystal stabilized o/w emulsions // Food & Function. - 2013. - V. 4. - P. 121-129;
- Angkuratipakorn T., Sriprai A., Trantrawong S., Chaiyasit W., Singkhonrat J. Fabrication and characterization of rice bran oil-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2017. - V. 522. - P. 310-319.

ЖИДКОФАЗНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПИРИДИНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ LIQUID - PHASE CONVERSION OF PYRIDINE IN ELECTRICAL DISCHARGES

Титов Е. Ю.

Titov E. Yu.

Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Evgeniititov@mail.ru

Процесс воздействия на жидкий пиридин электронной лавины, возникающей при замыкании графитовых электродов, приводит к образованию как более легких продуктов деструкции при развитии электроконтактного разряда, так и более тяжелых продуктов синтеза на стадии его релаксации. В серии последовательных импульсов с ограничением напряжения (40 В) и силы тока (1 А) на источнике постоянного тока при температуре в реакторе 20 – 30 °С выявлена экстремальная зависимость изменения концентрации одного из продуктов - синильной кислоты от времени воздействия разрядов нитевидного типа.

The process of action on liquid pyridine of the electron avalanche, which occurs when the graphite electrodes are closed, leads to the formation of both lighter degradation products in the development of the electrocontact discharge and the heavier synthesis products at the stage of its relaxation. An extreme dependence of the change in the concentration of one of the products - hydrocyanic acid on the time of action of discharges of a filamentary type was revealed in a series of consecutive pulses with a voltage limitation (40 V) and current (1 A) at a constant current source at a reactor temperature of 20 - 30 °C.

Pyridine is a stable representative of heterocyclic nitrogen compounds contained in oil. The study of the conversion of pyridine under the action of electric low-voltage discharges will allow to realize in the future an alternative energy-saving hydrotreatment process for improving the quality of petrochemical products.

The paper [1] describes the methodology, the electrical scheme of the installation and the measuring equipment for studying the transformation of organic substances under the action of electric discharges. A DC source with a voltage of 40 V and a capacity of 2200 μ F was used to generate the discharges. In this case, the source was set to limit the current of 1 A. Loading of pyridine into the reactor was carried out in an inert helium
environment in order to exclude the effect of oxygenation of air on the fragmentation process. When the pressure in the system increased to 1.2 kgf / cm², the gas was released into a trap for subsequent analysis. The temperature of the mixture during the experiment did not exceed 30 °C.

The results of analysis of the liquid and gas phases, corresponding to the material balance of the process, are presented in Table 1. In addition to the components listed, traces of acrylonitrile and butadiene are recorded. The process was carried out until the formation of the resin.

Table 1. Composition of the products of the conversion of pyridine by the results of GC - MS and GC - TCD analysis.

(Composition	of the conv	ersion of pyri	dine,% mas	ss.
1	2	3	4	5	6
HCN	C ₂ H ₂	H ₂	Resin	N_2	C ₄ H ₂
3.8	48.5	3.2	37.6	6.7	0.2

In Fig. 1 shows the oscillograms obtained by processing primary data of a series of voltage and current pulses. The rms power of the imps calculated from these results as the product of the current and voltage integrals divided by the square of the time of the impulse action is in the range 402-308 W. The amount of energy spent on converting 0.455 g of pyridine at a total time (39.63 s) of the electric discharge effect on the substance was 3.8 $W \times h$. The process is characterized by a sequence of filamentary microdischarges with a duration of 3 - 26 ms.



Fig. 1. Oscillograms of a series of discharges (a) of voltages, (b) currents.

The sampling of the liquid phase was carried out over the entire time interval of the realized process. The observed change in the concentration of hydrocyanic acid in the liquid phase is shown in Fig. 2.



Fig. 2. The content of hydrocyanic acid (% mol.) in the liquid phase from the time of the action of the electric discharge.

An increase in the concentration of this, one of the main liquid-phase products in the initial time interval to 23.56 s, is replaced by a decrease in the concentration of HCN. The decrease in concentration is due to the fact that the process of decomposition of prussic acid prevails over the process of synthesis under the influence of continuing electrical discharges. At the next stage of the work it is planned to study the process in the flow reactor and study the characteristics of the resin.

The work was prepared within the framework of the implementation of the Development programs of the University of Support.

BIBLIOGRAPHY

1. Bodrikov I.V. Low-voltage electron-induced reaction of chlorobenzene in liquid phase / I.V. Bodrikov, A.M. Kut'in, E.Yu. Titov, D.Yu. Titov, R.R. Gazizullin // High Energy Chemistry. - 2017. - V. 51. № 1. - pp. 60 - 64.

ПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА VAPOR-PERMEABLE MEMBRANES BASED ON POLYETHYLENE

Трофимчук Е.С., Дудник А.О., Багров Д.В., Армеев Г.А., Рухля Е.Г., Яминский И.В. Trofimchuk E.S., Dudnik A.O., Bagrov D.V., Armeev G.A., Rukhlya E.G., Yaminsky I.V.

Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, elena_trofimchuk@mail.ru, dudnik@physics.msu.ru

Изучен процесс одноосной деформации пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в сверхкритической двуокиси углерода (СК-СО₂) при 35°С. Предполагается, что СК-СО₂ проявляет свойства адсорбционно-активной среды, а развитие пористой структуры происходит по механизму крейзинга. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и проницаемости по этанолу было показано, что в полимере формируется система открытых и взаимопроникающих нанопор диаметром 3-9 нм и нанофибрилл диаметром около 10 нм. Полученные нанопористые материалы также обладают достаточно хорошей паропроницаемостью.

The uniaxial stretching of the high-density polyethylene film at the presence of subcritical and supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) fluid at 35°C was studied. SC-CO₂ behaved as an adsorption-active medium, and the development of the porous structure occurred by the crazing mechanism. Atomic force microscopy (AFM), small angle X-ray scattering (SAXS) and ethanol permeability test demonstrated that the porous structure consisted of open and interpenetrated nanopores with diameter of 3-9 nm and nanofibrils with diameter about 10 nm. The obtained nanoporous materials were characterized by the sufficiently good vapor permeability.

Пористые полимерные материалы (ПМ) широко применяются в качестве мембран для фильтрации, обратного осмоса, контролируемого высвобождения летучих веществ, «дышащих» материалов и др. Мембраны на основе полиолефинов (в основном из полиэтилена и полипропилена) отличаются высокой химической стойкостью, хорошей механической прочностью и низкой стоимостью. Однако получение нанопористых мембран с диаметром пор не более 100 нм из полиолефинов путем традиционных методик (фазовое разделение, вспенивание, облучение частицами высокой энергии, травление и др.) представляется затруднительным. Наиболее часто для формирования пористой структуры в частично кристаллических полимерах используют метод ориентационного растяжения в одном или в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для этого в ПМ формируют особую упорядоченную структуру, обладающую жесткоэластическими свойствами.

Более универсальным подходом по получению нанопористых ПМ на основе твердых аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров является процесс крейзинга в присутствии жидких адсорбционно-активных сред (ААС). В этом случае нет специальных требований к исходной структуре полимерной пленки. Возникающая в процессе крейзинга высокодисперсная фибриллярно-пористая структура обычно характеризуется средним диаметром пор и фибрилл 5-30 нм. Однако часто в качестве ААС используют органические растворители (углеводороды, спирты, амины, др.), которые представляют собой токсичные, взрыво- и пожароопасные вещества, требующие рекуперации. Другим недостатком является необходимость удаления жидкой среды из пор полимера, в результате чего происходят значительные структурные перестройки и снижение пористости вплоть до ее полного исчезновения. Решением проблемы минимизации структурных перестроек при удалении среды из пор полимера, сформированных по механизму крейзинга, может стать проведение процесса в газообразных ААС. Увеличение активности газа как ААС вдали от точки конденсации возможно, если использовать его в сверхкритическом (СК) состоянии. Целью настоящего исследования является систематическое изучение особенностей одноосной деформации экструдированных пленок ПЭВП в среде СК-СО₂, а также механизма возникновения пористой структуры и паропроницаемости полученных мембран.

Для этого были изучены промышленные пленки ПЭВП (М_w=200 кД, толщина 75 мкм, T_{пл}=130°С, степень кристалличности 70%), полученные методом экструзии с раздувом. Одноосное деформирование полимерных пленок осуществляли в вытяжном устройстве высокого давления, разработанном совместно ИНЭОС и химическим факультетом МГУ. Схема установки представлена на рис.1.



Рис.1. Схема установки высокого давления для одноосной деформации полимера в сверхкритических средах.

Рис.2. Величина боковой контракции (сужения) и внешний вид образцов ПЭВП, деформированных на 150% при различных давлениях (1-0.1, 2-4, 3-6, 4-8, 5-9, 6-20, 7-30 МПа) и 35°С в СК-СО₂.

На рис.2 представлены зависимость отношения ширины образцов ПЭВП после (*b*) и до растяжения (*b*₀)

на 150% в присутствии CO₂ от рабочего давления и их внешний вид. При давлении 0.1 МПа растяжение полимера сопровождается образованием шейки. Изменение в механизме одноосной деформации происходит уже в субкритической области (рис.2, образец *3*). С дальнейшим увеличением рабочего давления газа до 10-30 МПа сужение образцов ПЭВП составляет только 10%, что указывает на рост адсорбционной активности среды. В СК условиях с ростом степени деформации происходит увеличение объема пор в полимере до 40 об.%. Эффективный диаметр пор, определенный методом жидкостной проницаемости по этанолу, составил 3-9 нм; наибольшее значение потока этанола через ПЭВП мембраны составило около 7 л/час·м².

Атомно-силовая микроскопия (ACM) является хорошим методом визуализации структуры полимерных образцов в нативном состоянии (рис.3).



Рис. 3. АСМ-изображения и 2D-картины МУРР исходной пленки ПЭВП (а), деформированной при 35°С в СК-СО₂ на 185% (б) и после усадки деформированной на 185% пленки (в). А – область упорядоченного расположения стопок ламелей, Б – область разупорядоченного расположения ламелей на исходной пленке. Размер кадров – 3х3 мкм. Стрелкой указано направление экструзии. Направление деформации и усадки совпадает с направлением экструзии соответственно. На рис.36 2D МУРР экваториальный штрих, что свидетельствует о наличии системы разобщенных ориентированных фибрилл. АСМ-измерения проведены на микроскопе Pro-M в воде в контактном режиме, обработка изображений выполнена в программе FemtoScan Online.

Видно, что в недеформированной пленке ламели, главным образом, ориентированы перпендикулярно по отношению к направлению экструзии полимера (рис.За, область А), однако есть области их значительной разориентации (рис.За, область Б). Поперечный размер единичных ламелей составил порядка 15-20 нм, что согласуется со значением, определенным методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). В процессе растяжения пленок ПЭВП в среде СК-СО₂ в направлении оси экструзии на малых степенях деформации происходит раздвижение стопок ламелей, а при дальнейшем удлинении – раздвижение ламелей внутри стопок. В результате между ними формируется система разобщенных ориентированных фибрилл. Численные расчеты показали, что расстояние между стопками ламелей линейно растет с увеличением степени деформации от 90 нм для исходной пленки до 295 нм для пленки, деформированной на 280%. Этот факт указывает на увеличение длины фибрилл при растяжении. При этом среднее расстояние между центрами фибрилл изменяется слабо и составляет 30-40 нм. Также стоит отметить, что одна из особенностей материалов, деформированных по механизму крейзинга, - неустойчивость их структуры вследствие большой обратимости деформаций, происходящей после снятия растягивающего напряжения. Эти свойства подтверждают данные АСМ и МУРР (рис.3в).

Помимо универсальности метода по изготовлению нанопористых пленок, низкой себестоимости и экологичности процесса, полученные нанопористые материалы обладают хорошей паропроницаемостью (чертеж ячейки для проведения эксперимента представлен на рис.4). Было обнаружено (рис.5), что через 15 мин система выходит на плато насыщения: над поверхностью пленки ПЭВП-140%, деформированной в СК-CO2, помещенной над насыщенным водяным паром, устанавливается относительная влажность (о.в.) 75%, в то время как над пленками, деформированными через шейку на воздухе на 100 и 180%, влажность не превышала 45% (данные сопоставимы с показаниями о.в. для исходной пленки).



Рис.4. Чертеж ячейки для изучения паропроницаемости. 1 - низ ячейки, 2 - верх ячейки (крышка), 3 – аналоговый датчик влажности НІН-4000-004 (RH bot), 4 – аналоговый датчик влажности HIH-4000-004 (RH top), 5 датчик температуры, 6 - микропроцессор Nano внутренняя часть Arduino, 7 ячейки, пространство для р-ра, 8 - место в ячейке для помещения пленки в зажиме. Чертеж выполнен в программе SolidWorks.



Рис.5. Зависимость относительной влажности от времени для пленок ПЭВП-140%, деформированной в СК-СО₂ при 35°С и 10 МПа, ПЭВП-100% и ПЭВП-180%, деформированных на воздухе при 35°С и 0,1 МПа. Измерения были проведены при комнатной температуре (25°С).

Таким образом, полученные в данной работе пористые мембраны ПЭВП представляют большой интерес для дальнейшего исследования и практического применения в качестве нанофильтров в различных областях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01017).

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ENVIRONMENTALLY SAFE OIL-FIELD REAGENTS FOR DEVELOPMENT AND OPERATION OF OIL-GAS DEPOSITS

Фахреева А.В.^{1,2}, Манауре Д.А.^{1,3}, Докичев В.А.^{1,2}, Волошин А.И.¹, Нифантьев Н.Э.⁴, Томилов Ю.В.⁴ Fakhreeva A.V., Manaure D.A., Dokichev V.A., Voloshin A.I., Nifantiev N.E., Tomilov Y.V. *1-Россия, Уфимский государственный авиационный технический университет alsu.allagulova@mail.ru 2-Уфимский Институт химии РАН 3-Venezuelan Institute of Scientific Researches 4-Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

На основе производных природных полисахаридов и неионогенных ПАВ разработаны новые нефтепромысловые реагенты, которые являются высокоэффективными «зелеными» ингибиторами солеотложения. Исследована эффективность ингибирования солей полисахаридами. Изучен механизм действия реагентов на процесс солеотложения.

Based on the derivatives of natural polysaccharides and non-ionic surfactants, new oilfield reagents have been developed that are highly effective "green" scaling inhibitors. The effectiveness of salt inhibition by polysaccharides was studied. The mechanism of action of the reagents on the scaling process

Одним из самых распространенных видов осложнений при эксплуатации нефтяных скважин является солеотложение на скважинном оборудовании и в призабойной зоне пласта. Исторически доминирующими реагентами ингибирования солеотложений в нефтедобыче являются фосфорсодержащие вещества и синтетические водорастворимые полимеры, основными недостатками которых являются токсическое воздействие на окружающую среду и низкая биоразлагаемость. Среди многообразия органических природных соединений полисахариды представляют самую внушительную по своей биомассе природную "продукцию", которая признана в целом безопасной для рациона человека и не обладает значительной токсичностью и мутагенной активностью. Нами на основе полисахаридов (арабиногалактана, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и др.) и неионогенных ПАВ разработаны новые эффективные «зеленые» нефтепромысловые реагенты. Например, натрий карбоксиметилцеллюлоза практически полностью ингибирует процесс солеотложения карбоната и сульфата кальция и её эффективность на поверхности нержавеющей стали в пересыщенном водном растворе при 80 С составляет ~98 %. Наблюдается уменьшение размеров и изменение структуры кристаллов карбоната кальция и не протекает их агломерация.

В присутствии разработанных реагентов ингибирование роста кристаллов определяется процессом адсорбции ингибитора на поверхность кристаллов. Показано, что величина полученных констант скорости *k* подчиняется уравнению Ленгмюра для всех изученных процессов. Определены концентрации ингибиторов для образования монослоя на растущих кристаллах и предельная концентрация ингибитора, соответствующая торможению роста кристаллов выше 90%. По механизму действия реагенты относятся к ингибиторам солеотложения порогового действия: происходит специфическая адсорбция полисахарида на формирующихся гранях микрокристаллического ядра карбоната кальция, что приводит к замедлению роста кристаллов и удерживанию их в растворе во взвешенном состоянии при концентрациях выше уровня осаждения.

Получены данные по токсичности, термостойкости и коррозионным свойствам созданных нефтепромысловых реагентов.

Результаты по реагентам на основе ПАВ были получены в рамках выполнения государственного

задания Минобрнауки России.

Исследование по реагентам на основе полисахаридов выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00022).

ГАЗОДИФФУЗИОННЫЕ СЛОИ ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ.

GAS DIFFUSION LAYERS FOR SOLID POLYMER FUEL CELLS OF THE ACTIVATED CARBON: SYNTHESIS AND RESEARCH.

Хакимов Р.Р., Лелин Ф.В., Василенко А.А., Киселева Е.А. Khakimov R.R., Lelin F.V., Vasilenko A.A., Kiseleva E.A. Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия kanna787@mail.ru

В работе представлен новый тип формирования газодиффузионных слоев из синтезированного активированного угля. Для газодиффузионных слоев твердополимерного топливного элемента предложен перспективный углеродный материал – активированный уголь из отходов березовых пород древесины. Варьируя условия химической активации, можно контролировать общую пористость, распределение пор по размерам и природу функциональных групп на поверхности. Показано, как режимы синтеза данного угля влияют на его пористую структуру и на удельные характеристики газодиффузионных слоев твердополимерных топливных элементов.

New formation type of gas diffusion layer obtained from synthesized activated coal is introduced in this research. For gas diffusion layer of solid-polymer fuel cell a promising material is proposed – activated coal, made from waste of birch wood spices. Adjusting chemical activation parameters we can control total porosity, pore size and nature of functional groups on the surface. It is shown how the carbon synthesis modes affect its porous structure and specific characteristics of gas diffusion layers of solid-polymer fuel cells.

Существующие на сегодняшний день способы хранения энергии имеют определенные недостатки, поэтому имеется острая потребность в разработке и создании новых систем, отвечающих требованиям современной энергетики. В настоящее время производство активированного угля обрело новые перспективы в связи с возможностью получения материалов с развитой нанопористой структурой для решения различных задач, в том числе защиты биосферы от антропогенного воздействия, в атомной энергетике, в современных устройствах для хранения и передачи энергии. При этом масштабы использования нанопористого углерода ограничиваются достаточно высокой стоимостью материалов. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов сырья, например, отходов механической и химической переработки древесины.

Главный способ получения активированных углей – активация карбонизированного материала. Активация может производиться различными веществами: CO₂, пары воды, KOH, NaOH, HNO₃. При газовой активации образуются угли с широким распределением пор, при щелочной – с более узким [1]. Щелочная активация менее удобна, т.к. требует отмывки углей после активации, однако она позволяет создавать угли с большей удельной емкостью [1]. Поэтому в данной работе мы использовали щелочную активацию.

В качестве щелочей-активаторов используют КОН и NaOH. Основная реакция при активации выглядит так [1-2]:

 $6MOH + 2C \rightarrow 2M + 3H2 + 2M2CO3$

Где М – Nа или К.

Несмотря на то, что КОН и NaOH - это близкие по своим характеристикам щелочи, при взаимодействии с определенным углеродным материалом они приводят к образованию разных пористых структур. Использование NaOH, эффективно при взаимодействии с карбонизированными полимерами или древесными углями [1], поэтому мы ее и выбрали в качестве активатора для активации березового угля.

Варьируя условия химической активации, можно контролировать общую пористость, распределение пор по размерам и природу функциональных групп на поверхности. Задача оптимизации пористой структуры угля актуальна при использовании активированных углей для газодиффузионных слоев твердополимерных топливных элементов.

Углеродный слой, формируемый в газодиффузионном слое, состоит из синтезированного активированного угля и связующего. В качестве связующего для формирования углеродного слоя используют микрочастицы водоотталкивающего политетрафторэтилена (ПТФЭ), и поэтому даже в случае, когда углеродный слой состоит из гидрофильной углеродной сажи, поверхность углеродного слоя остается водоотталкивающей.

В то же время, даже когда осуществляют водоотталкивающую обработку на порах большого диаметра, давление, необходимое для того, чтобы вода просачивалась в поры большого диаметра, не увеличивается значительно. Другими словами, с помощью одной лишь водоотталкивающей обработки сложно заставить воду собираться в порах малого диаметра, при этом предотвращая просачивание воды в поры большого диаметра.

Кроме того, когда углеродный слой формируется смешиванием вместе частиц углерода с большим диаметром частиц и частиц углерода с малым диаметром частиц, частицы углерода с малым диаметром частиц блокируют поры большого диаметра, и поэтому сложно обеспечить наличие двух типов пор в углеродном слое.

Поэтому задача данной работы состоит в том, чтобы реализовать новую структуру для отделения проходов для воды от проходов для газа в газодиффузионном слое.

В результате осуществленных исследований авторы обнаружили, что указанная выше задача может быть решена в газодиффузионном слое, в котором на слое основного материала предусматривается слой проводящих микрочастиц посредством регулирования распределения размеров пор и капиллярной силы пор в слое проводящих микрочастиц и капиллярной силы в слое основного материала.

В качестве проводящих частиц предпочтительными являются частицы, которые остаются химически стабильными при положительном электродном потенциале и отрицательном электродном потенциале. Частицы активированного угля, частицы металлического алюминия и частицы нержавеющей стали (SUS) используют в газодиффузионном слое для катодного газа, в то время как частицы углерода, частицы серебра, частицы золота, частицы меди, частицы титана и частицы SUS используют в газодиффузионном слое для анодного газа. Березовый активированный уголь наиболее предпочтителен в использование в газодиффузионных слоях для анода и катода. Частицы активированного угля имеют исключительно широкое окно потенциалов и остаются стабильными, когда используются как при положительном электродном потенциале, так и при отрицательном электродном потенциале. В дополнение к этому, березовый активированный уголь демонстрирует превосходную проводимость и большую удельную площадь поверхности.

Анализ микроструктуры в частицах порошков березового активированного угля проводились на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 (США). Показал, что частицы порошков березового активированного угля состоят из образований неправильной формы (рис 1а) с линейными размерами, в основном укладывающимися в диапазон ~ (0.15 – 7) мкм и имеют довольно сильно развитую поверхность. Так, значительная доля частиц имеет слоистое строение и характерный террасовидный рельеф поверхности (рис. 1б). Кроме того типичным для частиц данных порошков является наличие на их поверхностях

872

щелевидных, и, в значительно меньшей степени, некоторого количества округлых канальных пор с размерами в поперечниках от десятков нанометров до субмикронных величин.



Суспензия связующего служит для связывания проводящих микрочастиц. Примеры связующего включают полимерные материалы на основе фтора, такие как частицы политетрафторэтилена (ПТФЭ), частицы поливинилидендифторида (ПВДФ), частицы полигексафторпропилена и частицы сополимера тетрафторэтилена-гексафторпропилена (FEP), частицы полипропилена и частицы полиэтилена. Выбирая из таких материалов, полимерный материал на основе фтора рекомендуется благодаря его превосходной водоотталкиваемости и стойкости к коррозии во время электродной реакции. Частицы политетрафторэтилена (ПТФЭ) являются особенно предпочтительными.

Газодиффузионный слой для топливного элемента содержит слой проводящих микрочастиц и слой основного материала, которые раскатаны вместе на холодном каландаре. Слой основного материала содержит множество пор, пронизывающих слой основного материала в направлении каландрирования, а слой проводящих микрочастиц содержит множество первых пор и множество вторых пор, пронизывающих слой проводящих микрочастиц в направлении каландрирования. Первые поры существуют в пределах первого диапазона размеров пор не менее 0,5 микрометра (мкм) и не более 50 мкм. Вторые поры существуют в пределах второго диапазона размеров пор не менее 0,05 мкм и менее 0,5 мкм. Общий объем вторых пор составляет не менее 50 процентов (%) и менее 100% от общего объема всех пор в слое проводящих микрочастиц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Linares-Solano A., Lillo-Rodenas M.A., Marko-Lozar J.P., Kunowsky M. and Romero-Anaya AJ. NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy an environmental applications // International Journal of Energy, Environment and Economics. 2012. V. 20. № 4. P. 59-91.
- Тамаркина Ю.В. Термоинициируемые реакции угля с гидроксидами щелочных металлов // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. 2010. № 14 (162). С. 70-80.

Секция 1 Наноматериалы и нанотехнологии
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ ИЗ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ (POR-Si) ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВК ЛЕКАРСТВ
Абрамова Е.Н, Хорт А.М., Яковенко А.Г., Корнилова Д.С., Слипченко Е.А., Прохоров Д.И.
FEATURES OF SWITCHING EFFECT IN TLGASE $_2$ CRYSTALS SUBJECTED TO γ - IRRADIATION
Aliyeva N.A., Salmanov F.T., Orujova A.A., Mammadova G.E.
РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА НИКЕЛЯ1
Андреева Н.А., Анучкин С.Н., Паунов А.К.
ФИЗИКОХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ZrO2 С РАСПЛАВАМИ НИКЕЛ СОДЕРЖАЩИМИ ПРИМЕСИ СЕРЫ И ОЛОВА1
Анучкин С.Н.
СОЗДАНИЕ ФЕРМЕНТНЫХ НАНОПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ НІЅ6-ОРН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТ ДЕЙСТВИЯ АНТИБИОТИКОВ1
Асланлы А.Г., Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., Лягин И.В., Ефременко Е.Н.
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СУЛЬФИД МЕДИ Cu _x S: СИНТЕЗ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
Ахметшина Л.Ш., Ворох А.С., Кожевникова Н.С.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕ
Батракова М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.
ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДА ОБРАБОТКИ
Бахтеева Н.Д., Тодорова Е. В.
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕКСИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОНТЕЙНЕРОВ Н ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ INVESTIGATION MORPHOLOGY AN STRUCTURE CHARACTERISTICS OF POROUS SILICON NANOCONTUNEERS FOR LOCAL DRUG DELIVER APLICATION
Белорус А.О., Леньшин А.С.
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГРАФЕНА
Белослудцева А.А., Баркалов Л.Д., Бобенко Н.Г. ^{2,3} , Пономарев А.Н. ^{2,3} , Егорушкин В.Е. ^{2,} Мельникова Н.В. ⁴
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И Сu(CH3COOH) 2.·H2O В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Бенджамин А.Э., Козлов В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ МАРГАНЦА И
ОЛОВА
Березов А.В., Туриев А.М.
Топологические дефекты типа «5-7», «4-8» в кластере С ₂₀
Бехтерев А.Н., Леднов А.Ю., Савинова Н.А., Рыжов А.М.
ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРА НА ПРИМЕРЕ ДИОКСИДА ТИТАНА
Бойцова О.В., Баранчиков А.Е. , W. Lee, А. Босак, А. Елисеев ²
НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ
Борщёв О.В., Скоротецкий М.С., Сурин М.Н., Пономаренко С.А.
СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В МЕДИЦИНЕ
Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ FeCrWMoCoNiBC 43
Бурков А.А., Зайцев А.В.
МИКРОУДОБРЕНИЕ НАНОПЛАНТ И ЕГО ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
Васильева М.М., Попель А.А., Юркевич Е.С.
ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ
Васин А.Г., Белова И.А., Макулова В.С., Деркачева И.В.
Высокоэффективные активированные угли из древесины для суперконденсаторов: синтез и исследование.
Вервикишко Д.Е., Киселева Е.А., Школьников Е.И., Кочанова С.А.
ОБРАЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ ОБЛАСТЕЙ В ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ С СЕРЕБРОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
Ветчинников М.П., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Попова В.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА 54
Галкина Е.В., Звеков А.А., Каленский А.В., Никитин А.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА РАШБЫ В BITeX (X=Br, Cl, I) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СПИНТРОНИКЕ
Гвоздовский Д. Ч., Баранова М. С.
ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ Pd-M/СИБУНИТ (M: Ga, Zn, Ag) КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗОГО СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНА
Глыздова Д.В., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Смирнова Н.С., Храмов Е.В., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ЕВРОПИЕМ 63
Гольева Е.В., Колесников И.Е., Михайлов М.Д.
СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА
Дао К.К., Ильин А.А., Шарипова А.О., Румянцев Р.Н., Петухова К.А. Горянская В.А. 876

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОФАЗНОЙ СРЕДЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Джафарова С.Т., Меджидов А.А., Ялчин Б., Фаттулаева П.А., Агаева С.А., Аббасов М.Г.
Исследование структуры и технологических свойств термически упрочняемых сплавов на основе алюминия, легированных кальцием и скандием
Дорошенко В.В., Белов Н. А., Наумова Е.А., Базлова Т.А.
МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ КИБЕР-ПРОТЕИНЫ71
Дроздов А.С., Андреева Ю.И., Виноградов В.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО НАНОТЕКСТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ТРЕБУЕМЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
Емельяненко К.А., Сайфутдинова А.Р, Модин Е.Б., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.
ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ТИТАНЕ ПУТЕМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
Жевтун И. Г., Гордиенко П. С., Ярусова С. Б.
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОРПРОВОЛОКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА-НОВЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ
Загорский Д.Л., Бедин С.А., Ломов А.А., Чуев М.А.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ОЛОВА Sn ₃ O ₄
Зима Т.М.
СТЕКЛОВОЛОКНО ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ
Зиятдинова М.З., Голубев Н.В., Сигаев В.Н., Малашкевич Г.Е.², Масалов А.В.³, Турьянский А.Г., Гижа С.С., Пиршин И.В., Косолапов А.Ф.
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЭМУЛЬСИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО И СТАТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
Иванова Д.Д., Киенская К.И.
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ AL-Zn-Cu КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА И МЕТАНОЛА
Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Лапшин М.А., Лысанова А.А., Волкова А.В.
СОВМЕСТИМОСТЬ И РЕОЛОГИЯ СМЕСЕЙ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИL И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Ильин С. О., Полякова М. Ю., Макарова В. В.
НАНОСТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ СМЕКТИКОВ И ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ильин С. О., Константинов И. И.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ ВИСМУТА ПОЛУЧЕННЫХ Кандауров М.В., Владимирова Е.В., Дмитриев А.В. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МАТРИЦОЙ ДЛЯ СЕРЕБРА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНОЙ ПОЛУЧЕНИЯ Карковская А. Е., Ильин С. О., Костюк А. В., Бородулина Т. А., Костина Ю. В., Антонов С. В. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА С Киселева М.С., Кубракова И.В. Козлов С.С., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Цветков Н.А., Шевалеевский О.И., Ларина Л.Л., ИЗМЕНЧИВОСТЬ ОСНОВНЫХ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ...... 100 Комарова М.А., Лисовенко Д.С., Городцов В.А.² ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСЕНСОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ А3В5 ГРУППЫ Кошевой В.Л., Белорус А.О. «ЗЕЛЕНЫЙ» СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ЭКСТРАКТАМИ Кошкина О.А., Антропова И.Г., Смолянский А.С., Пхйьо Мьинт У Латыпова А. Р, Бурый Д. С., Левашов А. С. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КУКУРБИТУРИЛОВ И СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С СУЛЬФОНАТОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В РАСТВОРАХ...... 111 Лач Е.А., Лобова Н.А., Александрова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П. СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖАРОСТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ZrB₂, ZrSiB Лемешева М.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. СЕЛЕНИДА CUHTE3 ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ВИСМУТА HA OCHOBE ГАЛАКТОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦ 115 Лесничая М.В., Сапожников А.Н, Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ 117 Лизунова А.А., Мыльников Д.А., Иванов В.В.

Madatov R.S., Huseynov N.I., Asadov F.G.

Мадатов Р.С., Тагиев Т.Б., Халыгзаде А.Ш.

Мадатов Р. С., Тагиев Т. Б., Джахангиров М. М., Ахмедов Ф. И., Фараджова У. Ф.

Малыгин И.В., Зима Т.М.

Мамедов М.А., Мамишова Р.М., Меджидова В.Г.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ MetO-SiO₂-TiO₂(TiF₄)-H₂O, ГДЕ Met=Mg, Ni..... 130 Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Кузьмина Е.Н.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ НАНОТРУБОК 132

Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю., Гатина Э.Н., Беспрозванных Н.В., Полякова У.В., Власов Е.А.

Маслов Д.А., Цодиков М.В., Бухтенко О.В., Гринберг В.А., Емец В.В., Гришин М.В.

Меньщиков И.Е., Фомкин А. А., Школин А.А.

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Mn-Al-C, ЛЕГИРОВАННЫХ ТІ И Fe

Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Анкудинов А.Б.

Миляев И.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Анкудинов А.Б., Пруцков М.Е., Лайшева Н.В.

Н.В.Минаев, А.О.Рыбалтовский, В.М.Бузник, Ю.С.Заворотный, П.С.Тимашев, В.Н.Баграташвили

Миронова Е.Ю., Ефимов М.Н.

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА: ПОЛУЧЕНИЕ, Миронова М.В.. Виноградов М.И., Макаров И.С., Бермешев М.В. ПОРИСТЫЙ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ Морозова Ю.А., Бразовская Е.Ю., Голубева О. Ю. Москаленко С.А., Хаджи П.И., Подлесный И.В., Думанов Е.В., Либерман М.А., Зубак И.А. НАНО- И МИКРОМАСШТАБНОЕ СТРУКТУРНОЕ «ДРОБЛЕНИЕ» ОБЪЕМА КАК ОСНОВА КОНСТРУИРОВАНИЯ Мосягина И.В., Багманова Н.Р., Намакшинас А.А., Худин А.С., Басков П.Б., Сахаров В.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ И Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Кулагин В.В., Сдобняков Н.Ю. НОВЫЙ ТИП КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ: ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ—ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И Наумова К.А., Дементьева О.В., Рудой В.М.¹ Никифорова П.А., Стенина И.А. Пантюхина К.О., Евстигнеева С.А, Бойцун Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТРИС РАССЕЯНИЯ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В Пастухов А.И., Белорус А.О., Букина Я.В., Спивак Ю.М. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ Пермин Д.А., Гаврищук Е.М., Кутьин А.М., Плехович А.Д., Новикова А.В., Клюсик О.Н. ПОЛОВОЛОКОННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН С Плиско Т. В., Любимова Е. С., Бильдюкевич А. В. ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МИКРОУДОБРЕНИЯ НАНОПЛАНТ 171 Попель А.А., Васильева М.М., Юркевич Е.С. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БИОМЕДИЦИНЕ INVESTIGATION PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED

Портнова М.О., Белорус А.О.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО ВИДА УПРОЧНЕНИЯ И СОСТАВА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА
Пронин А.И., Мыльников В.В [.]
ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ В ₁₂ Р ₂
Решетняк В.В., Маврин Б.Н., Медведев В.В., Эдгар Дж., Вайтли К., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А.
ТЕРМОМЕТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ГИПЕРТЕРМИИ БИООБЪЕКТОВ
Романишкин И.Д., Бурмистров И.А., Поминова Д.В., Калдве К., Силдос И., Ванецев А.С., Орловская Е.О., Орловский Ю.В., Лощенов В.Б., Рябова А.В.
СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ФОРМОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ
Рубцов Н.М., Шустов В.С.
МОДИФИКАЦИЯ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА (Al-(22-24 BEC.%Si)). СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА
Рыгина М.Е., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Шугуров В.В.¹
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТІО2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА188
Саенко А.В., Малюков С.П,
ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ ПЕРОВСКИТА ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ
Саенко А.В., Малюков С.П., Бондарчук Д.А,
ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ БЕЗЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ
Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М.
OPTICAL ABSORPTION AND URBACH ENERGY OF (TlGaSe ₂) _{1-x} (TlInS ₂) _x SOLID SOLUTION
Salmanov F.T., Mikayilova A.J., Aliyeva N.A., Orujova A.A., Yusifov M.Y.
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСИ ПОЛИЛАКТИДА С ЖЕЛАТИНОМ
Соколова А.И., Павлова Е.Р., Багров Д.В , Клинов Д.В., Шайтан К.В.
ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРОШКОВОМ АЛЮМИНИДЕ ТИТАНА
Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОГРАНИЗАЦИИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Суясова М.В., Иевлев А. В., Седов В.П.,. Байрамуков В.Ю, Лебедев В.Т.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОЛИФИЦИРОВАННОГО СаО И МоО 204

Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ	.207
Л.О. Хозяева, М.В. Суясова, В.П. Седов, А. И. Куклин, В.Т. Лебедев	
ФЕМТОСЕКУНДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР	. 209
Хорьков К.С., Прокошев В.Г.	
ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТКАХ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙС СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sm-Co-Fe-Cu-Zr	TBA . 213
Худина Е.В., Менушенков В.П., Железный М.В., Камынин А.В.	
СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AL-Mg-O В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ	.215
Циммерман А.И., Шаненкова Ю.Л., Рахматуллин И.А., Гуков М.И.	
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПИНОВАЯ СТРУКТУРА ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА КОБАЛЬТА	.219
Чуб Д.С., Фарберович О.В.	
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ СРЕД С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ НАНОКОМПОЗИТНЫ ПОКРЫТИЯМИ НА РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	ыМИ .222
Чулкова Е.В.* Емельяненко К.А., Бездомников А.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.	
Влияние перекиси водорода на кисталличность и коллоидную устойчивость наноразмерного ДИОКС ТИТАНА	ИДА .225
Шабанов Н.С., Асваров А.Ш., Рабаданов К.Ш.	
ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ, ВЫЗВАННОЙ ПОДЛОЖКОЙ, НА ПРОВОДИМОСТЬ ФЕРРОМАГНИТІ МАНГАНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК	НЫХ .227
Шайхулов Т.А., Шахунов В.А., Демидов В.В. Овсянников, Г.А. , Андреев Н.В., Пестун А.Е., Свиридова Т.А., Преображенский В.Л.	
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕ FEZRNO	HOK . 230
Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Дьячков А.Л., Харин Е.В., Усманова Г.Ш.	
НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДІ НАНОТРУБОК, КООРДИНИРОВАННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, ДЛЯ АККУМУЛИРОВА МЕТАНА И ВОДОРОДА	НЫХ НИЯ . 233
Школин А. В., Фомкин А. А., Яковлев В. Ю.	
Секция 2 Экспериментальные методы исследования материалов и конструкций	.236
ФОРМИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ, СОЕДИНЯЕМ АЛЮМОТЕРМИТНЫМ НАГРЕВОМ	ЧЫХ .237
Абашкин Е.Е., Ткачева А.В., Жилин С.Г., Комаров О.Н.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСН ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА	iobe . 240
Анашкина Е.А., Дорофеев В.В., Андрианов А.В. , Моторин С.Е., Ким А.В.	

Анисимов Д.М., Барахтин Б.К.

Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф.

Бехтерев А.Н., Леднов А.Ю., Савинова Н.А., Рыжов А.М.

Дедкова А.А., Гусев Е.Э., Ларионов В.С., Дюжев Н.А.

Т.В. Демент, И.А. Курзина, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко

Денисова А.Г., Овечкина Т.А.

Ю.А. Дятлова, А.В. Тугарова, А.А. Камнев

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОТОННО-ОБЛУЧЕННОЙ СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ ОЛОВО-ЖЕЛЕЗО...... 264

Жубаев А.К., Кантарбай Е.А., Салихова Ж.А.

Заболотная Е.

Зеньков Е.В.

Капустин В.В., Пилюшина Г.А.

Кясова О.Х., Узденова А.Н., Хибиев А.Х., Алчагиров Б.Б.

Левин А.Д., Нагаев А.И., Садагов А.Ю., Шмыткова Е.А., Стольников Г.А., Кац Н.Д.

Левин И.С., Хрущов М.М., Авдюхина В.М., Шергунов В.А.

Мальчев А.Г., Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С.

Межуев Е.М.

Мельникова И.С., Спиркин В.Г., Ковба Л.В., Санников В.Ю.

Метель В.А.

Миронова А.Р.

Моторин С.Е., Дорофеев В.В., Галаган Б.И., Сверчков С.Е., Колташев В.В., Денкер Б.И.

Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Кондрашкин О.Б., Пронин А.И.

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА КОНЕЧНОЙ СТАДИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ

Мялкин И.В., Сафонов В.М., Корзун Е.Л., Смирнова Н.Н.
эволюция Упругих и микропластических свойств ТИТАНА и его сплавовш ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Нарыкова М.В., Бетехтин В.И., Кардашев Б.К., Кадомцев А.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ УМИФЕНОВИРА С ГИДРОКСИПРОПИЛ-β- ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ
Новикова А.А., Хайсова К.А., Тюкова В.С., Кедик С.А
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Co-Cu
Новожилова О.С., Синёва С. И., Илатовская М. О., Старых Р. В.
РАСЧЁТ ПЛОСКИХ СТЕРЖНЕВЫХ КОНСТРУКЦИЙ С УЧЁТОМ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ
Печерских А.М.
ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ
А.Д. Плехович, К.В. Балуева, С.Е.Моторин, В.В. Дорофеев, А.М. Кутьин
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ И ИХ СООТНОШЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ТЕРМИТНЫХ СПЛАВОВ
Предеин В.В., Комаров О.Н., Жилин С.Г., Абашкин Е.Е.
СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КОМПОЗИТОВ MeNO ₃ -Al ₂ O ₃ (Me=Li, K, Rb)
Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Атаев М.Б., Какагасанов М.Г
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА
Рыскужина И.В., Бехтерев А.Н.
НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ OLED НА OCHOBE 2-[1-(НАФТИЛ- 2-ОКСИ)ВИНИЛ]ХИНОЛИНОВ
Светличный Д.А.
ТОЧКИ БИФУРКАЦИЙ В КОНСТРУКЦИИ ШАГАЮЩЕГО МЕХАНИЗМА П.Л.ЧЕБЫШЕВА
Скворцова Анастасия Андреевна, Лебедев Владимир Валентинович
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ СПЛАВА В95 ПОСЛЕ КРИМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Соловьева Ю.Б.
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕОПОТОКЕ КАМЕР МОБИЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ
Солодов С.В., Проничкин С.В.

885

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ.. 345

Степанова К.А.,. Кинжагулов И.Ю, Могутов Т.С., Ашихин Д.С., Богоцкая А.С. СТЕШЕНКО А.К., ДУДАРЕВ В.А. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА Ni502Ti323Hf125. Суриков Н.Ю., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА NI50.3TI322HF175...... 352 Тагильцев А.И., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ Тарасенко И.Д., Дударев В.А. Татусь Н.А, Полилов А.Н. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ SIC ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ Терещенко А.Н., Ершов А.Е., Шикунов С.Л. Узденова А.Н., Хибиев А.Х., Альбердиева Д.Х., Алчагиров Б.Б. ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕР КОЛЕБАНИЙ Худаяров Б.А., Кучаров О.Р. ТЕРМОХИМИЯ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НЕКОТОРЫХ ТРИИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ........ 372 Цыберт А.О., Кудин Л.С., Моталов В.Б., Дунаев А.М. РАЗРАБОТКА БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ HA OCHOBE ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А., Мыльников В.В. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ Чуйков Ф.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЯ ЮНГА МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТАЦИИ ДЛЯ

Шавкута Б.С., Дудова Д.С., Бардакова К.Н., Минаев Н.В., Тимашев П.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБОРА ПРОЧНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ СИСТЕМ УСКОРЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ
Шаранова А.В., Дмитриева М.А., Ленькова Д. А., Панфилова А.Д., Беляускас Э.Р., Бабич П. Д.
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК
Шаяпов В.Р.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВТОРИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ГИРОФОБИЗАТОРАМИ ГЛУБОКОГО ПРОНИКНОВЕНИЯ
Шевцов Д.С., Зарцын И.Д.
МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА МАНОМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКЕ
Яновский Л.С., Варламова Н.И., Казаков А.И., Дубихин В.В., Молоканов А.А., Попов И.М., Сташкив М.С.
Секция 3 Керамические материалы
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
Дмитриев В.В. А.В., Клименко Н.Н., Делицын Л.М.
СРАВНЕНИЕ ФОРМЫ ИМПУЛЬСОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ОТ ПЬЕЗОКЕЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ РАЗРУШЕНИЯ В ПОЛЯРИЗУЮЩЕМ И ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕМ ПОЛЯХ ПРИ ПОСТОЯННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ
Картунова Е.И., Жога Л.В., Бакулин П.А
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НИТРИДИЗАЦИЯ ГАФНИЕВОЙ ФОЛЬГИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
КовалевИ.А., ШевцовС.В., ОгарковА.И., КоноваловА.А., ЧернявскийА.С., СолнцевК.А.
СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ЛАЗЕРНОГО СОСТАВА (Y3-xNdx)ScAl4O12
Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Солнцев К.А.
ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ
Ларионов М.Д., Просвирнин Д.В. Колмаков А.Г
Се:ҮАБ КЕРАМИКА: ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА
Лукьяшин К. Е, Шитов В.А, Ищенко А.В., Шевелев В.С., Шульгин Б.В., Басырова Е.Р.
КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ОБЖИГА В СВС-РЕАКТОРЕ405
Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Титов Д.Д., Петракова Н.В., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Закоржевский В.В., Боровинская И.П.
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В МАНАГАНИТАХ Са _{1- x} Bi _x MnO _{3-б}

Меркулов О.В., Калинкин М.О., Леонидов И.А., Патракеев М.В.

ОБЪЕМНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ – МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ МАГНИТНЫХ И ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Минкова И.О., Менушенков В.П., Железный М.В. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БОРА НА КОНСОЛИДАЦИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА Модин С.Ю., Попова Н.А., Лемешев Д.О., Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С. Парфенова М.Д., Ламуева М.В., Луцык В.И., Зеленая А.Э. АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ Перевислов С.Н., Лысенков А.С., Фролова М.Г. ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ СМЕШАННОЙ КЕРАМИКИ С ГРАФЕНОМ: МИКРОСТРУКТУРА И Перетягин П.Ю., Перетягин Н.Ю., Смирнов А. Синтез и люминесцентные свойства порошков твёрдых растворов оксидов редкоземельных элементов (У, Д.А. Пермин, А.В. Новикова, Е.М. Гаврищук, С.В. Курашкин, А.П. Савикин Исследование структуры и свойств высокотемпературной керамики, полученной методом жидкофазной Прокофьев В.А., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Лебедева Ю.А. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ГОТОВНОСТИ Проничкин С.В. ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Просвирнин Д.В., Ларионов М.Д., Колмаков А.Г. Пьянкова Д. В., Михайловская З.А., Кузнецова Ю.А. Расковалов А.А., Ильина Е.А., Першина С.В., Саетова Н.С., Шехтман Г.Ш. ОБЛЕГЧЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ

Румянцев И.А., Перевислов С.Н., Лысенков А.С.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЗРАЧНОСТЬ КЕРАМИКИ 442
Севостьянов М.А., Опарина И.Б., Леонов А.В.
Исследование керамических материалов на основе диоксида циркония, содержащих многокомпонентные оксидные добавки Li, Na, K, Nb
Смирнов С.В.
КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ 447
Соколов П.С., Гришечкина Е.В., Карпюк П.В., Волков П.А., Немерюк А.М., Слюсарь И.В., Досовицкий А.Е.
СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ BN-Si ₃ N ₄
Тарабанов Р.В. , Перевислов С.Н. , В.С. Слабов В.С.
Новые галоген-замещенные перовскиты как перспективные электролитические материалы для среднетемпературных топливных элементов
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ
Ткаченко А.В., Клименко Н.Н., Делицын Л.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ
Товпинец А.О., Лейцин В.Н., Дмитриева М.А.
ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ФЕРРИТЫ М-ТИПА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Труханов А.В., Труханов С.В., Панина Л.В., Костишин В.Г., Турченко В.А , Труханова Е.Л.
Особенности кристаллической структуры материалов Y _{0.5} Ca _{0.5} BaCo _{4-x} Fe _x O ₇
Туркин Д.И., Базуев Г.В.
NEW NANOSTRUCTURED CERAMICS FROM BADDELEYITE RECEIVING AND MECHANICAL PROPERTIES
Tyurin A.I., Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Rodaev V.V., Korenkov V.V., Dmitrievskyi A.A., Pirozhkova T.S.
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННАЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ
Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф., Лукин Е.С., Попова Н.А., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Ивичева С.Н.
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДА Sr _{2,8} Ba _{0,2} Al _{0,5} Ni _{1,5} O ₇₋₆
Харламова И. М., Махнач Л. В., Усенко А. Е. , Паньков В. В.
СИНТЕЗ ДВУХ- И ТРЕХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНОЙ НИТРИДНОЙ СТРУКТУРЫ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ

Шевцов С.В. , Огарков А.И. , Ковалев И.А. , Чернявский А.С. , Солнцев К.А.

РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА
Щербак П.В., Перевислов С. Н.
екция 4 Функциональные полимерные материалы
СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА-6 ПОСЛЕ ЕГО ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ В ПОЛИМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Баранников М.В.
ОКИСЛЕНИЕ УНДЕКАБОРАТОВ КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Белов П.П. Стороженко П.А., Волошина Н.С. Дугин С.Н., Гуркова Э.Л.
УСТОЙЧИВОСТЬ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ
Брюзгин Е.В., Климов В.В., Ле М.Д., Навроцкий А.В., Новаков И.А.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
Булавка Ю.А., Петровская Ю.С., Ширабордина В.С.
РАДИОЗАЩИТНЫЕ СТЕКЛА
Дяденко М.В.
ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОСФЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМ МОДИФИКАТОРОМ
Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А., Кочетков В.Г., Пудовкин В.В.
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИН-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА
Макаревская Т.Ю., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫМИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ
Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ТЕРМИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ BPDA-P3 И ABPDA-P3
Назарычев В.М., Добровский А.Ю., Ларин С.В., Кенни Х.М., Люлин С.В.
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПЕРФТОР-1,3-ДИОКСОЛОВ И ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА502
Ю.Е. Погодина, С.И. Молчанова, Е.В. Полунин, И.В.Заварзин, В.И. Соколов
БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ
М.В.Подзорова, Ю.В.Тертышная, А.А. Попов
БИОАНТИПИРЕНЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ
Сахаров П.А., Хватов А.В., Ломакин С.М., Миних А.А., Варфоломеев С.Д.

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ УПЛОТНЕНИЯ И ФРАКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРЕССОВОК
Соснин А.А., Жилин С.Г., Комаров О.Н., Абашкин Е.Е.,
ЗОЛЬ ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИДАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ
Таусарова Б.Р. Такей Е.
РАЗРАБОТКА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
Таусарова Б.Р. Саменова К.С.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИДА И МАРГАНЕЦ(III)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА
Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В.
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИД - ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ
Трофимчук Е.С., Иванова О.А., Москвина М.А., Зезин С.Б., Никонорова Н.И.
ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА РАЗМЕР ПОР И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА
Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Королёва М.Ю.
НАНЕСЕНИЕ ТЕПЛО-ГИДРОИЗОЛИРУЮЩИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ СОСТАВОВ (ПОМОЩЬЮ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
Яковлев П.П., Аржаков М.С, Лопаткин А.И.
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОСТАВОВ С ЗАДАННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОИЗОЛЯТОРОВ И АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ
Яковлев П.П., Аржаков М.С.
ФОРМИРОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВА ТИПА «СТЕНТ» НА БАЗЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИ-D,L-ЛАКТИД-КО-ГЛИКОЛИДА
Якубов А.Д, Колмакова А.А., Федюк И.М., Сударчикова М.А., Серегин А.В., Извин А.В., Афонин А.Ю., Каплан М.А.
Секция 5 Композиционные материалы
СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АМг2, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Аборкин А.В., Бабин Д.М., Собольков А.В.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ И СТРУКТУРНО ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ АМг6+0.3%С60+Al2O3 И АМг6+0.3%С60+AlN.54(

Аборкин А.В., Собольков А.В., Архипов В.Е., Евдокимов И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО MgO НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ NaNO3-NaClO4
Амиров А.М. , Гафуров М.М., Сулейманов С.И., Рабаданов К.Ш.
АЛЮМОМАГНИЕВЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ
Т.Л. Апухтина Т.Л. , Щербакова Г.И. , Жигалов Д.В. , Кривцова Н.С. , Варфоломеев М.С., Королев А.П. , Ашмарин А.А.
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
Бажин П.М,
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО ИОНАМ СЕРЫ
Блинова Т.А., М.А. Пентин М.А., Калинина Л.А., Кошелева Е.В., Ушакова Ю.Н.
МОРФОЛОГИЯ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА FeCo, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ ИК- ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Муратов Д.Г., Жиляева Н.А., Карпачева Г.П.
НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
Гатина Э.Н., Пьянковская О.В., Масленникова Т.П.
СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ЗАМЕНЫ СЕРЕБРА В РАЗРЫВНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТАХ
Гершман И.С., Гершман Е.И., Кузнецова Е.В., Перетягин П.Ю.
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА V2O3@C 559
Городецкий Р.С., Захарова Г.С.
МОДЕЛЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ЛЁГКИМИ КУБИЧЕСКИМИ СИЛОВЫМИ ЯЧЕЙКАМИ
Драцкая А.И., Якимова Е.И.
УПРАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ БИОМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ И КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПРЕССОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ
Ершов А.Е., Шикунов С.Л., Курлов В.Н.
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННОГО Р6М5 ПОКРЫТИЯ
Иванников А. Ю., Радюк А. А., Комлев Д. И., Калита В. И.
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ И/ИЛИ ОТКРЫТОГО ПЛАМЕНИ
Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Ощепкова Т.Е.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ Li2ZrO3 – СТЕКЛО Li2O-B2O3-SiO2
Калашнова А.В., Саетова Н.С., Плаксин С.В., Панкратов А.А.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РЕТN, ИНИЦИИРОВАННОГО ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ
Каленский А.В. Звеков А.А., Галкина Е.В.
АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ
Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А., Михайлова А.Б., Баикин А.С., Севостьянов М.А.
КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРИДОВ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ КАК ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ
Каракчиева Н.И., Зыкова А.П., Сачкова А.С., Лямина Г.В., Сачков В.И., Курзина И.А.
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКОЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ
Клименко Н.Н., Закалашный А.В., Чайникова А.С., Михайленко Н.Ю.
ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОЛНЫ ДЕФОРМАЦИИ В МЕТАМАТЕРИАЛЕ
Колесов Д.А,
ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ЦЕЗИЯ
Коморников В. А., Гречихина А. М., Гребенев В. В., Тимаков И. С., Зайнуллин О. Б., Зиновьев. В. Г
ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ
Кондращенко В.И. [,] Кривобородов Ю.Р., Кендюк А.В.
ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ШЕРОХОВАТОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
Кондращенко В.И., ВАН Чжуан
ОЦЕНКА ФОРМЫ ЧАСТИЦ ЦЕМЕНТА, АКТИВИРОВАННОГО В ВИХРЕВОЙ МЕЛЬНИЦЕ
Кондращенко В.И., Титов С.П., Тарарушкин Е.В.
ПОЛУЧЕНИЕ ТІВ-ТІ КОМПОЗИТНЫХ СТЕРЖНЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
Константинов А. С., Бажин П. М., Столин А. М.
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
Корнев Ю. В., Семенов Н. А, Соляев Ю. О., Гуськов Д. В.
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ПЕРЕХОДОМ ДИЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ
Лелюк Д.П., Маклаков С.С., Мишин А.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА SIC-TIN С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
Леонов А.В., Царева А.М., Афонин А.Ю., Лысенков А.С. Севостьянов М.А., Иванников А.Ю.,

Перевислов С.Н.

Лопатин Д.А., Отческих Д.Д., Востротина Е.Л., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф
ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ТРАДИЦИОННОМ И МЕМБРАННОМ РЕАКТОРАХ
Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М., Ярославцев А.Б
КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO ₂ – P ₂ O ₅ – CaO – MgO
Лютова Е. С., Изосимова Е.А., Борило Л. П.
Микроструктура слоистых композитов Nb-Al, полученных сваркой взрывом
Малютина Ю.Н, Аликина М.С., Фомина Д.Е.
ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ
¹ Мыльников В.В., Романов А.Д., Чернышов Е.А.
ВЛИЯНИЕ ДИСТАНЦИИ НАПЫЛЕНИЯ И УГЛА ПАДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
Насакина Е.О., Серёгин А.В., Спрыгин Г.С., Химюк Я.Я., Демин К.Ю., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТОВ П(ВДФ-ТРФЭ) С ОКСИДОМ ГРАФЕНА
Неклюдов К.Н., Силибин М.В.
ПОЛИАДДИЦИОННЫЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ СИЛИКОНОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Петросян Г.О., Семенкова Н.Ю., Егоркина Г.В., Соколюк Е.В., Епифанов Е.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ структуры и функционально-механических свойств поверхностных слоев TiNiNb полученных высокоскоростным газопламенным напылением в инертной среде
Русинов П.О., Бледнова Ж.М.
ПОЛУЧЕНИЕ SIC-КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНА
Рюмина А.А., Кривцова Н.С. , Щербакова Г.И., Файков П.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА УПРОЧНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ ОКИСЛЕННЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ ШУНГИТОМ
Семенов П.Е., Корнев Ю.В., Гуськов Д.В.
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ Na ₂ Ti ₃ O ₇ /C ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ628
Синенко Г.Д., Стенина И.А.
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ
Слободинюк А.И., Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю.
СИНТЕЗ ПОЛИМОЧЕВИННЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК 630

Слободинюк А.И., Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю., Вальцифер В.А.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ ИОНОТРАНСПОРТНОЙ МЕМБРАНЫ НА ПОРИСТОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ
Соловьева А.А., Кульбакин И.В.
СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭД-20, НАПОЛНЕННЫХ ИСХОДНЫМИ И ВОДО-ОТВЕРЖДЁННЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЯЖУЩИМИ (ГИПСОМ, ЦЕМЕНТОМ И МЕЛОМ)
Старокадомский Д., Сигарёва Н., Мошковская Н.
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ MoSi ₂ -WSi ₂ -Si ₃ N ₄
Титов Д.Д., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Горшков В.А.
РАЗРАБОТКА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОТЭ
Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Матвеев Д.В., Колотыгин В.А.
ИЗНОСОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, АРМИРОВАННЫЕ СВЕРХУПРУГИМИ СВЕРХТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
Ушакова И.Н., Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Лукин Е.И., В. Буайо
НАНОКОМПОЗИТ МоО ₃ /С
Фаттахова З.А., Захарова Г.С.
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ РЕАКЦИОННО-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КЕРМЕТОВ Ві _{1,6} Er _{0,4} O ₃ -Ag-In ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ
Федоров С.В., Ковалева В.С., Лысенков А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО БЕТОНА
Федюк Р.С., Стоюшко Н.Ю., Гдадкова Н.А., Гармашов И.С., Батаршин В.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА SIC-TIN С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
Царева А.М., Леонов А.В., Афонин А.Ю., Лысенков А.С., Севостьянов М.А.
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ
Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А [.] , Мыльников В.В.
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ОКСИДНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ И БОРИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ
Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.
СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ НАНОВОЛОКНА AL2O3 В АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ
Чэнь Ицзинь, Цинь Хэ, Курганова Ю.А., Гаазе В.К.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ И ПОЛИАНИЛИНА657
Шайдуллин Р.Р., Стенина И.А.

ОСОБЕННОСТИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Шилов М.А., Королев П.В.
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Fe-Al, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
Шморгун В. Г., Слаутин О. В., Кулевич В. П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Ni-AL / MoS2-C C ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА 663
Щербо А.С., Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутенок Ю.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ САМОЙ ЛЁГКОЙ КВАДРАТНОЙ И КУБИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ ЯЧЕЙКИ В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ
Якимова Е.И., Лебедев В.В.
ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА
Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Козин А.В., Жевтун И.Г., Перфильев А.В.
Секция 6 Конструкционные материалы
ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПЕНОПЛАСТОВ
Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М.
Исследование влияния малолегирующих добавок тугоплавких металлов на микроструктуру и механические свойства хромоникелевого сплава при различных температурах
Варламова С.Б., Трушникова А.С., Бутрим В.Н., Разумовский И.М., Каширцев В.Н., Перминова Ю.С.
ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ПОРШНЕЙ ДВС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ679
Денисов М.С.
РОЛЬ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeMnNi
Корчуганов А.В.684
ВЛИЯНИЕ ДВУХ СХЕМ РЕАЛИЗАЦИИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
Красновейкин В.А., Москвичев Е.Н., Скрипняк В.А., Бородулин Д.А.
РАЗРАБОТКА КОМБИНАТОРИКИ МАТЕРИАЛОВ ПОД ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ И ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТА КОММУТАЦИОННОЙ АППАРАТУРЫ688
Курганов Д.С., Николюкин Ю.В., Курганова Ю.А
МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ТРЕЩИН В МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРУГЛЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ
Лебедев И.М.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ХРОМОМ: СТРУКТУРА И Левин И.С., Хрущов М.М., Авдюхина В.М., Шергунов В.А. СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМ-НАНОАЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ Левин И.С., Рэйляну М.Д., Хрущов М.М., Авдюхина В.М. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А УПОРЯДОЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ: ОТ АТОМНОГО МАСШТАБА К ТЕРМОДИНАМИКЕ... 701 Маркина Е.М., Новоселов И.И, Янилкин А.В. МОДЕЛЬ ПРЕДСКАЗАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Мешков Е.А., Новоселов И.И, Янилкин А.В. ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СТРУКТУРУ И Мисоченко А.А., Федоткин А.А. УВЕЛИЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО РЕСУРСА ДИАФРАГМ ФОРМАТОРОВ ВУЛКАНИАЗТОРОВ В РЕЖИМЕ Михайлов И.А., Сухарева К.В., Андриасян Ю.О., Попов А.А. МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ГАММА-Обвинцев А. Ю., Хатипов С. А., Серов С. А., Садовская Н. В., Бузник В. М. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Огарков А.И., Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. ЗАВИСИМОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРУЖИНО-РЕССОРНЫХ СТАЛЕЙ ОТ РАЗМЕРА ЗЕРНА Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В., Филиппов А.А. РЕСУРСОСБЕРЕГАЮШАЯ ПОДГОТОВКА КАЧЕСТВЕННОГО СОРТОВОГО ПРОКАТА С НАГРЕВОМ ТОКАМИ Пачурин В.Г., Филиппов А.А., Пачурин Г.В. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМИТНОЙ ШИХТЫ

Попов А.В., Комаров О.Н., Жилин С.Г., Абашкини Е.Е., Предеин В.В.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ НАГРУЗКИ725
Созинов Д.С., Захарова Е.В., Барахтин Б.К.
ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ДЕГРАДАЦИИ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА726
Федосеева А.Э., Дудова Н.Р.
ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Zn- Mg-Ni-Fe ПОСЛЕ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПРИПОЯ AL-SI + ФЛЮС, ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ ПАЙКИ ТВЕРДЫМ ПРИПОЕМ, ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ТЕРМООБРАБОТКИ 732
Шутов И.В,, Камаева Л.В., Кривилев М.Д.
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА γ -LiV ₂ O ₅
Щелканова М.С., Шехтман Г.Ш., Плаксин С.В.
Секция 7 Биосовместимые материалы
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ТИТАН-ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
Антонова О.С., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Коновалов А.А., Баринов С.М.
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОКИ ИЗ NITI С БИОДЕГРАДИРУЕМЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ МЕДИЦИНСКОГО ЗНАЧЕНИЯ
Баикин А.С., Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г.
ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ФАЗ
Баранов О.В., Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Зобков Ю.В., Егоров А.А., Тетерина А.Ю., Баринов С.М., Комлев В.С., Фомина А.А.
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТРИКСЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЯМИ ЛАЗЕРНОЙ 3D-ПЕЧАТИ
Бардакова К.Н., Демина Т.С., Акопова Т.А., Баграташвили В.Н., Тимашев П.С.
АЛЮМИНИЙ И ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЙ В-ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫЙ ФОСФАТ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ НАНОПОРОШКОВ
Гольдберг М.А, Смирнов В.В., Антонова О.С., Крылов А.А., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Баринов С.М.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАТИВНОЙ ЗУБНОЙ ТКАНИ
Гушин М. С Голошапов Д. Л Кашкаров В. М Лукин А. Н Середин П. В Ипполитов Ю. А

Гущин М. С. , Голощапов Д. Л. , Кашкаров В. М. , Лукин А. Н. , Середин П. В. , Ипполитов Ю. А. , Prutskij T. Дунаев А.Г., Мариянац А.О., Миронов А.В., Миронова О.А., Попов В.К., Сячина М.А

Ефанова О.О., Пряжников Д.В., Кубракова И.В.

Жапова Д.Ю.^{1,2}, Гришков В.Н.¹, Лотков А.И.¹, Белослудцева А.А.^{1,2}, Гусаренко А.А.³

Жуйков В.А., Бонарцев А.П., Бонарцева Г.А.

Жуйкова Ю. В., Варламов В. П.

Зобков Ю.В., Миронов А.В., Федотов А.Ю., Попов В.К., Смирнов И.В., Комлев В.С.

Касаткин И.А., Якушева Д.Э., Кисельков Д.М., Лысенко С.Н., Миронова А.А.

Колмакова А.А., Насакина Е.О., Серёгин А.В., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Леонова Ю.О., Ковалева Е.Д., Конушкин С.В., Севостьянов М.А., Симаков С.В., Колмаков А.Г.

Комлев В.С., Мариянац А.О., Миронов А.В., Миронова О.А., Попов В.К., Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Рау Дж.

Конушкин С.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Сергиенко К.В.

Куликовская В.И., Гилевская К.С., Пинчук С.В., Красковский А.Н., Матиевский К.А.

Минайчев В.В, Меньших К.А., Сенотов А.С., Кирсанова П.О., Звягина А.И., Фадеева И.С., Телешев А.Т., Акатов В.С.

И.А. Морозов, А.С. Мамаев, В.П. Коробов, Л.М. Лемкина

Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Каргин Ю.Ф., Демин К.Ю., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОСТЕОПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ 3D ПЕЧАТИ

Нежурина Е.К., Сергеева Н.С., Комлев В.С., Свиридова И.К., Каралкин П.А., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Шанский Я.Д., Федотов А.Ю., Баринов С.М.

Павлюк У.В., Леонова Л.А.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ БРУШИТА И АПАТИТА.. 795

Перелома И.С., Егоров А.А., Федотов А.Ю., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Комлев В.С., Баринов С.М.

Попов А.Л., Савинцева И.В., Попова Н.Р., Иванов В.К.

Попов А.Л., Ермаков А.М., Попова Н.Р., Савинцева И.В., Шекунова Т.О., Селезнева И.И., Иванов В.К.

Севостьянов М.А., Шатова Л.А., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Баикин А.С., Конушкин С.В., Каплан М.А., Колмаков А.Г.

Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Конушкин С.В., Колмакова А.А., Каплан М.А., Колмаков А.Г.
Смирнов И.В., Федотов А.Ю., Зобков Ю.В., Мариянац А.О., Попов В.К., Миронов А.В., Комлев В.С..

Солоненко А.П.

Сударчикова М.А., Серегин А.В., Федюк И.М., Якубов А.Д, Извин А.В., Колмакова А.А., Афонин А.Ю., Каплан М.А.

Тетерина А.Ю., Федотов А.Ю., Зобков Ю.В., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Каралкин П. А., Комлев В.С.

Фахранурова Л.И.

Хайрутдинова Д.Р., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Антонова О.С., Баринов С.М.

Шагдарова Б.Ц, Зубарева А.А., Варламов В.П.

Шпичка А.И., Минаев Н.В., Дудова Д.С., Шавкута Б.С., Тимашев П.С.

Александрина А.Ю., Райко Е.С., Попова В.А.

Александрина А.Ю., Абдрахманова М.Ж., Чеботарева К.В.

ЦЕЛЛЮЛОЗА, КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

.....

827

Анохина Т. С., Плешивцева Т.С., Игнатенко В. Я., Костюк А. В., Юшкин А. А., Ильин С. О., Антонов С. В., Волков А. В. Гахраманова Е.Б., Джафарова С.Т., Ахмедов М.М., Агаев А.И. АДДИТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕЗОСТРУКТУР КАК НОВЫХ ЧИПОВ МАТЕРИАЛОВ СЕНСОРНЫХ МЕЗОФЛЮИДЫХ В KOHTEKCTE И Градов О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА КРАСНОГО ГРУДИНСКИЙ П.И., ЗИНОВЕЕВ Д.В., ДЮБАНОВ В.Г. Дорожкин В.П., Лим Л.А., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Реутов В.А., Дворницин А.А. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕДИ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДНОЙ ФОЛЬГИ С Зимбовский Д.С., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ возможности ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ ПУТЁМ Зиновеев Д.В., Лысенков А.С., Дюбанов В.Г. Иванец А.И., Рощина М.Ю., Srivastava V., Прозорович В.Г., Sillanpää М., Петрова Е.Г., Паньков B.B. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ Экстракционных систем, применяемых при облагораживании дизельного Каракчиева Н.И., Андриенко О.С., Маракина Е.И., Сачков В.И. ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА В ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ПРОЦЕССОВ Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА И ОКИСЛИТЕЛЕЙ...... 849 Левичев Н.А., Ершов Б.Г.

МамченковаП.В., Дятлова Ю.А., Камнев А.А., Тугарова А.В.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА
Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Скачков В.М., Яценко С.П., Суриков В.Т., Скрябнева Л.М., Сабирзянов Н.А.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРУБЧАТОЙ МАТРИЦЫ Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ Pb(NO ₃) ₂ ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ
Поджарова Е.В, Масленникова Т.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ДО ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА НЕГО
Саликов А.С., Поздняков М.А., Ботвин В.В., Филимошкин А.Г.
ВЛИЯНИЕ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТРАТОВ НА ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕАДДИТИВНОСТИ В СИСТЕМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ СУЛЬФИД-АНИОНА И 2-АМИНО-3- МЕРКАПТОПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ
Сивцева А.В., Лебедев М.П., Яковлева С.П., Сивцев П.В.
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИСАХАРИДОВ
Сотникова Ю.С., Мельников И.С., Демина Т.С., Истомин А.В., Акопова Т.А., Зеленецкий А.Н., Бабаевский П.Г ¹
ЖИДКОФАЗНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПИРИДИНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ
Титов Е. Ю.
ПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
Трофимчук Е.С., Дудник А.О., Багров Д.В., Армеев Г.А., Рухля Е.Г., Яминский И.В.
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
Фахреева А.В., Манауре Д.А., Докичев В.А., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Томилов Ю.В.
ГАЗОДИФФУЗИОННЫЕ СЛОИ ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

Хакимов Р.Р., Лелин Ф.В., Василенко А.А., Киселева Е.А.