SCI DAYS

SAINT PETERSBURG



НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ДНИ НАУКИ.

20-22 ОКТЯБРЯ 2015 ГОДА САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

УДК 620.22:5/6
ББК 30.3:2/5
Н 76



МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ
«НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ДНИ НАУКИ. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ 2015». СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ.

МЕРОПРИЯТИЕ ПРОВЕДЕНО ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ РОССИЙСКОГО ФОНДА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОЕКТ № 15-05-1106/5 МОЛ_Г

ISBN 978-5-4465-0851-8

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ 2015

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

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ДНИ НАУКИ. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ 2015.»

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

20-22 ОКТЯБРЯ 2015Г.

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

РОССОТРУДНИЧЕСТВО

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА РАН

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ СПБНЦ РАН

ФОРУМ ОРГАНИЗОВАН ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ РОССИИ

АППАРАТ ПОЛНОМОЧНОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ ОКРУГЕ

ПРАВИТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

ПРОФСОЮЗ РАБОТНИКОВ РАН

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

ОТКРЫТЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СКОЛКОВО

ПОПЕЧИТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

АКАДЕМИК РАН ФОРТОВ ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ – ПРЕЗИДЕНТ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ЧЛЕНЫ ПОПЕЧИТЕЛЬСКОГО СОВЕТА:

АКАДЕМИК РАН АЛФЕРОВ Ж.И. – ПРЕДСЕДАТЕЛЬ СПБНЦ РАН

ЧЛЕН-КОРР. РАН ВАСИЛЬЕВ В.Н.– РЕКТОР УНИВЕРСИТЕТА ИТМО

ГРИГОРЬЕВ А.И.– ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР ФОНДА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ДВОРКОВИЧ А.В.—ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОТЕЛЬНИКОВ А.Л. — ПРЕДСЕДАТЕЛЬ СОВЕТА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ РАН

КОТЮКОВ М.М.– РУКОВОДИТЕЛЬ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

КРОПАЧЕВ Н.М. – РЕКТОР СПБГУ

МАКСИМОВ А.С. – ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОМИТЕТА ПО НАУКЕ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

ЧЛЕН-КОРР. РАН ОГОРОДОВА Л.М.— ЗАМЕСТИТЕЛЬ МИНИСТРА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АКАДЕМИК РАН ПАНЧЕНКО В.Я. – ПРЕДСЕДАТЕЛЬ СОВЕТА РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ПОЛЯКОВ С.Г. – ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР ФОНДА СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ МАЛЫХ ФОРМ ПРЕДПРИЯТИЙ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ СФЕРЕ

РОГОЗИН Д.О. – ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДАШЕВСКИЙ В.Д. — ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ КОМИТЕТА ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПАЛАТЫ РФ ПО НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИМ ИННОВАЦИЯМ И ВЫСОКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ, СОВЕТНИК ПРЕДСЕДАТЕЛЯ СОВЕТА ДИРЕКТОРОВ ОАО «АФК СИСТЕМА»

СОВЕРШАЕВА Л.П. — ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПОЛНОМОЧНОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В СЗФО

ХЛУНОВ А.В. – ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР РОССИЙСКОГО НАУЧНОГО ФОНДА

АКАДЕМИК РАН ШЕВЧЕНКО В.Я. – ДИРЕКТОР ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

СЕВОСТЬЯНОВ М.А.– К.Т.Н. ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА РАН, ЗАМ. ПРЕДСЕДАТЕЛЯ СМУ РАН, ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

СТЕПАНОВА Е.В.– К.Ф.-М.Н. ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ ИМ. А.Ю. ИШЛИНСКОГО РАН, УЧ. СЕКРЕТАРЬ СМУ РАН, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

АЛЕКСЕЕВ П.А.– К.Ф.-М.Н. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф.ИОФФЕ РАН

АНДРИАНОВ В.Л.– К.И.Н. ИНСТИТУТ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РАН

АТАРЩИКОВ Д.С.– К.М.Н. ЭНДОКРИНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

БАЙКИН А.С.–ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА РАН

ДЕМИН Д.В.– К.Б.Н. ИНСТИТУТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ БИОЛОГИИ РАН, ЗАМ. ПРЕДСЕДАТЕЛЯ СМУ РАН

ЕВСТРАПОВ А.А.–Д.Т.Н. ИНСТИТУТ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ РАН

КИРСАНКИН А.А.–К.Ф.-М.Н. ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РАН

КУРЕК Д.В.– К.Б.Н. ЦЕНТР «БИОИНЖЕНЕРИЯ» 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

МАРИН И.Н.– К.Б.Н. ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ И ЭВОЛЮЦИИ ИМ. А.Н. СЕВЕРЦОВА РАН

МЕЛЬЧЕНКО С.В. – ДИРЕКТОР ИНСТИТУТА ИННОВАЦИЙ УНИВЕРСИТЕТА ИТМО

СЕРГИЕНКО К.В.–ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА РАН

ТАТУСЬ Н.А.– К.Т.Н. ИНСТИТУТ МАШИНОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БЛАГОНРАВОВА РАН

ТРИФАНОВ А.В. –К.Т.Н. ИНСТИТУТ АГРОИНЖЕНЕРНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

ХВАТОВ А.В.–К.Х.Н. ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М.ЭМАНУЭЛЯ РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

ТЮРНИНА Н.Г.– К.Х.Н. ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА РАН, ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

МАРШАЛОВ Д.А.– К.Т.Н. ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ АСТРОНОМИИ РАН, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

КУХТЕВИЧ И.В.– К.Т.Н. ИНСТИТУТ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ РАН, ДОЦЕНТ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

МАСЛЕННИКОВА Т.П.– 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

ЯКОВЛЕВ А.В.– УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

ЯКОВЛЕВА А.Ф.– К.ПОЛ.Н. ИНСТИТУТ ФИЛОСОФИИ РАН

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ 1. МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

ТЕРМОСТОЙКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ 17

АПАНАСЕВИЧ Н. С.[1],ЛАПКО К. Н.[1], КУДЛАШ А. Н.[1], СОКОЛ А. А.[1],БОЙБА Д. Н.[1], ЛЕСНИКОВИЧ А. И.[1],МАКСИМЕНКО С. А.[2],КУЖИР П. П.[2],ПЛЮЩ А. О.[2]

ЛЕГКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С МИНИМАЛЬНЫМИ УСАДКАМИ И ОСТАТОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ 19

АПЕКСИМОВ Н.В., СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ И.Д.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПРЯМОЙ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИОМАТЕРИАЛОВ 21

ВАСИН А.А., КЛАССЕН Н.В., ПРОВОТОРОВ П.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ *BE* И СПЛАВОВ *BE+0,23%CU, BE+1.34%CU* 24

ДРЫГАЧ Т.Г., БОСИН М.Е., РУССКИН В.М.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ 27

ЕРШОВ А.Е., ШИКУНОВ С.Л., КУРЛОВ В.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ AL-NI-FE-LA МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА 29

КОЛОБЫЛИНА Н.Н.[1], ПРЕСНЯКОВ М.Ю.[1], ИВАНОВА А.Г.[2], БАХТЕЕВА Н.Д.[3], ТОДОРОВА Е.В.[3], ВАСИЛЬЕВ А.Л.[1,2]

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИСИИ К ДИАГНОСТИКЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ 31

ЛЕПЕНДИН А.А., ПОЛЯКОВ В.В, ЕГОРОВ А.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СКАНДИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ35

МЕДЯНКИНА И.С., ПАСЕЧНИК Л.А., СКАЧКОВ В.М., САБИРЗЯНОВ Н.А., ЯЦЕНКО С.П., ПЯГАЙ И.Н.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ И УСТАЛОСТИ. 38

НАРЫКОВА М.В.[1], БЕТЕХТИН В. И.[1], SKLENICKA V.[2], КОЛОБОВ Ю.Р.[3], КАДОМЦЕВ А.Г. [1], АМОСОВА О.В.[1], ФАИЗОВА С.Н.[4]38ГЕКСАБОРИДЫ МЕТАЛЛОВ II-III ГРУПП: СИНТЕЗ И СОЗДАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 41

НЕСМЕЛОВ Д.Д., ДАНИЛОВИЧ Д.П., ОРДАНЬЯН С.С.

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ 45

ОГУРЦОВ К.А., КЕСКИНОВА М.В., ТУРКИН И.А., СЫЧЕВ М.М.

«ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ» 48
ПЫХТИН А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ 50
РОЖКОВ А.В.[1,2], ПОЙЛОВ В.З.[2]
ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ 52
СИМОНЕНКО Н. П., СИМОНЕНКО Е. П., СЕВАСТЬЯНОВ В. Г., КУЗНЕЦОВ Н. Т.
ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $Ni_{80}Fe_{20}$ 55
СОЛОБАЙ А.А., КАЗАКЕВИЧ И.С., ТРУХАНОВ А.В.
СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ 59
ТЮРНИНА З.Г., ТЮРНИНА Н.Г.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА РАЗРЫВ С–С СВЯЗИ В ПОЛИМЕРАХ 62
ФЛЯГИНА И.С.[1], ДОЛИН С.П.[1,2], МАЛКИН А.И.[1], САВЕНКО В.И.[1], MIELCZAREK D.C.[3]
РОЛЬ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА В ЕГО УПРОЧНЕНИИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ 65
ХАЙРУЛЛИН Р.Р.[1,2]
КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ОБРАБОТКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 68
ХЕЙФЕЦ И.М.
УГЛЕПЛАСТИКОВЫЕ КАРКАСЫ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ МАЛЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ 71
ХМЕЛЬНИЦКИЙ Я.А.

СЕКЦИЯ 2. БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКЕ

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ НА НИКЕЛИДЕ ТИТАНА 77
БАИКИН А.С., НАСАКИНА Е.О., СЕВОСТЬЯНОВ М.А., СЕРГИЕНКО К.В., КАПЛАН М.А., КОНУШКИН С.В., КОЛМАКОВ А.Г.
ГИДРОДИНАМИКА КОМПОЗИТНОЙ КАПЛИ И СТЕПЕННОЙ ЖИДКОСТИ В МИКРОКАНАЛАХ С СУПЕРГИДРОФОБНОЙ СТЕНКОЙ 78
ВАГНЕР С.А.[1], ПАТЛАЖАН С.А.[2], КРАВЧЕНКО И.В.[1]

НОВЫЕ МЕТОДЫ РЕЗОНАНСНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ БИОМАТЕРИАЛОВ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ОРГАНИЗМА НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ 82
ВАСИН А.А., КЛАССЕН Н.В.
НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА МЕДИЦИНСКОГО И БЫТОВОГО ПРИМЕНЕНИЯ 85
КАБАЧКОВ Е.Н., БАЛИХИН И.Л., БАКАЕВ В.А., БЕРЕСТЕНКО В.И., ВЕРШИНИН Н.Н., КУРКИН Е.Н.
ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ T-ZRO_2 С КЛЕТКАМИ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ 88
КОВАЛЬКО Н.Ю.[1], КАЛИНИНА М.В.[1], МОРОЗОВА Л.В.[1], БЛИНОВА М.И.[2], КОЛОБОВ К.А.[1], ШИЛОВА О.А.[1,3]
ТРИЭТАНОЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СОЛЯМИ AG (I) 91
КОНДРАТЕНКО Ю.А., КОЧИНА Т.А.
ПОЛИМОРФИЗМ ХИТОЗАНА: КЛЮЧ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТРУКТУРЫ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 94
КОНОНОВА С. В.[1], БАКЛАГИНА Ю.Г.[1], ПЕТРОВА В.А.[1], СКОРИК Ю.А.[1], КРУЧИНИНА Е.В.[1],ОРЕХОВА.С.[2],КЛЕЧКОВСКАЯ В.В.[2]
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (AL_2O_3), И СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ 97
ЛЕВКОВ Р.В., КУЛЬКОВ С.Н.
СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 100
МАРТАКОВА Ю.В.[1], КОТЕЛЬНИКОВА Н.Е.[2], МИХАИЛИДИА.М.[3]
КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CDSE И ZNSE В КАЧЕСТВЕ КОНТРАСТНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ БИОИЗОБРАЖЕНИЙ 103
МАТЮШКИН Л.Б.[1], АЛЕКСАНДРОВА О.А.[1], ДРОБИНЦЕВА А.О.[1,2], КВЕТНОЙ И.М.[1,2], МАЗИНГ Д.С.[1], МОШНИКОВ В.А.[1,3], МУСИХИН С.Ф.[1,3], ПОЛЯКОВА В.О.[1,2]
БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА НАНОСТРУКТУРНОЙ ОСНОВЕ 106
НАСАКИНА Е.О., СЕВОСТЬЯНОВ М.А., БАЙКИН А.С., КАПЛАН М.А., СЕРГИЕНКО К.В., КОНУШКИН С.В., КОВАЛЕВА Е.Д., ЛЕОНОВА Ю.О., ЛЕОНОВ А.В., КОЛМАКОВ А.Г.
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ МИКРОСНИМКОВ ВНУТРЕННИХ ОРГАНОВ "IN VIVO" 109
ПОКИДОВ А.П., КЛАССЕН Н.В.
НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ МЕМБРАНА ЦЕЛЛОКОН. СЕЛЕКТИВНО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА 112
САПЕГИНД.А.[1,2], КОНОНОВА С.В.[2], ХРИПУНОВ А.К.[2], ПОТОКИН И.Л.[3]
БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ 115
СОЛОНЕНКО А.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ НОВОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ БИОСОВМЕСТИМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ НАНО- И МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ 118
ТЮРИН А.И., ПИРОЖКОВА Т.С. АВДЕЕВА Г.Ф., ВОРОБЬЕВ М.О.
ИЗУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ 121
ТЮРНИНА Н.Г., ТЮРНИНА З.Г.
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ 125
ШИШКОВА Д.К., НАСОНОВА М.В., КУДРЯВЦЕВА Ю.А.
CREATION OF MATERIALS WITH NEW PROPERTIES BY USING NANO-PATTERNED TOPOGRAPHY SURFACE MODIFICATION 127
GOH SEOK HONG[1], SADOVOY A.[2]
RESEARCH AND DEVELOPEMNT OF BIOSENSORS FOR ASSESSMENT OF BOD CONTENT AND TOXIC COMPONENTS IN WATER 128
NGUYEN QUANG HUY*, PHAM THE HAI*, DO MINH HA*, NGUYEN LAI THANH, BUI THI VIET HA, TO THANH THUY, PHAM THI DAU

СЕКЦИЯ 3. СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ СИЛИКАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА 133
АРСЕНТЬЕВ М.Ю., ЕГОРОВА Т.Л., ШМИГЕЛЬ А.В., КАЛИНИНА М.В.
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ САЛЕНОВОГО ТИПА: НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЗАПАСАЮЩИХ УСТРОЙСТВ 136
ВЕРЕЩАГИН А.А., АЛЕКСЕЕВА Е.В., ЛЕВИН О.В.
ЛИОФИЛЬНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА. 139
ДМИТРИЕВ Д.С., АГАФОНОВ Д.В.
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CeO_2-Gd_2O_3 ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 142
ЕГОРОВА Т.Л.[1], КАЛИНИНА М.В.[1], МОРОЗОВА Л.В.[1], АРСЕНТЬЕВ М.Ю.[1], ШИЛОВА О.А.[1,2]
ЕМЕЛЬЯНЕНКО К.А, ЕМЕЛЬЯНЕНКО А.М, БОЙНОВИЧ Л.Б.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЕПЛОВЫХ И АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ 148
ИКАНИНА Е.В., МАРКОВ В.Ф.
ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА ИЗ ФТОРИДОВ И БРОМИДОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ 151

КИРСАНОВ А.С., БУРЧАКОВ А.В., ГАРКУШИН И.К.
СЛОЖНЫЕ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТЫ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. 155
КОМОРНИКОВ В.А.[1], ГРЕБЕНЕВ В.В.[1], МАКАРОВА И.П.[1], ДМИТРИЧЕВА Е.В.[1], ЗИМИНА Г.В.[2], АНДРЕЕВ П.В.[3]

МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОСИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ 158
КОНОНОВА С.В.[1], ГУБАНОВА Г.Н.[1], МАСЛЕННИКОВА Т.П.[2], РОМАШКОВА К.А.[1], TIMPU D.[3], КРУЧИНИНА Е.В.[1], САПРЫКИНА Н.Н.[1], СВЕТЛИЧНЫЙ В.М.[1], КОРЫТКОВА Э.Н.[2]
МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ И ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ 161
КРИВОШАПКИН П.В.[1], ВЕДЯГИН А.А.[2], КРИВОШАПКИНА Е.Ф.[1]
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ ГОРНЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ 164
МАХМУДОВ Х.Ф.
РЕАЛИЗАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИННОВАЦИОННОГО РЕСУРСА НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ В ЭНЕРГЕТИКЕ, АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ, ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ, МЕДИЦИНЕ И ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ 167
МЕДВЕДЕВА Е.С., ЛУПЕЙКО Т.Г.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В НАФИОНЕ 170
МЕНЬШИКОВ И.А., ПЕТРОВ А.В., МУРИН И.В., ГОТЛИБ И.Ю.
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ТУРБИН ЭНЕРГОБЛОКОВ 170
МИШНЕВ Р.В., ДУДОВА Н.Р., КАЙБЫШЕВ Р.О.
3D ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ 174
ПАЛЬЦЕВА В.В., БОГУСЛАВСКИЙ И.З., КРУЧИНИНА И.Ю., ХОЗИКОВ Ю.Ф., ЛЮБИМЦЕВ А.С.
ВЛИЯНИЕ ЭКСЦЕНТРИСИТЕТА РОТОРА НА ИСКАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРЬ В СИНХРОННОЙ МАШИНЕ С ПОСТОЯННЫМИ МАГНИТАМИ. 177
ПАЛЬЦЕВА В.В., КРУЧИНИНА И.Ю., ЛЮБИМЦЕВ А.С., ХОЗИКОВ Ю.Ф.
ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 180
ПОНОМАРЕВА А.А.[1], ХАМОВА Т.В.[1], СИМОНЕНКО Е.П.[2], СЕВАСТЬЯНОВ В.Г[2], ШИЛОВА О.А.[1,3], КРУЧИНИНА И.Ю.[1,3]
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОТЭ 182

ПОНОМАРЕВА А.А.[1], АРСЕНТЬЕВ М.Ю.[1], ЗАГРЕБЕЛЬНЫЙ О.А. [1], ПЕТРОВ С.А.[1], ДРОЗДОВА И.А.[1], ШИЛОВА О.А.[1,2], КРУЧИНИНА И.Ю.[1,2]
АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ 183
ПОПОВ А.В.
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ – МОНОХАЛЬКОГЕНИДЫ ЖЕЛЕЗА. 187
РУСАКОВ В. А., ВОЛКОВ М. П., МЕЛЕХ Б. А-Т.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AGI В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ. 188
САЛАМАТОВ М.С.[1], ПЕТРОВ А.В.[1], ИВАНОВ – ШИЦ А.К.[2], МУРИН И.В.[1], ГОТЛИБ И.Ю.[1]
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖАРОСТОЙКОМ ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ 45Х26Н33С2Б2 В ИСХОДНОМ ЛИТОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ. 189
СВЯТЫШЕВА Е.В., ПЕТРОВ С.Н., МИХАЙЛОВ М.С., ПТАШНИК А.В., ВАСИЛЬЕВА Е.А.
МЕТАЛЛОПРОДУКЦИЯ ИЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ, СЕЙСМОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ АРКТИЧЕСКИХ И ШЕЛЬФОВЫХ ПРОЕКТОВ 192
СИМБУХОВ И.А.
КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА БАЗЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ, ОСАЖДЕННЫХ В МАТРИЦУ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 194
СТЕЛЬМАШУК Т.А., ГОРИСЛОВ Г.Г., ЛЕВИН О.В.
ПРОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И КИНЕТИКА ВОДОРОДА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ 198
СУРОВА Л.С., ВЫВОДЦЕВА А.В., ШЕЛЯПИНА М.Г., ЧИЖИК В.И.
НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОДЕНСАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ 198
ШМИГЕЛЬ А.В., ТИХОНОВ П.А, АРСЕНТЬЕВ М.Ю.

СЕКЦИЯ 4. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРАНСПОРТА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА 203
БЕСПРОЗВАННЫХ Н.В.[1], СИНЕЛЬЩИКОВА О.Ю.[1], ПЕТРОВ С.А.[1], КУЧАЕВА С.К.[1], ВЛАСОВ Е.А.[2]
НОВЫЕ СОСТАВЫ ОБМАЗОК ДЛЯ РАЗМЕРНОГО ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТИ 206
ГЕОРГИАДУ М. В., АЛИМОВ В. И.
ИЗМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИХ МОДИФИКАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ 209
ГОРБУНОВ Ф.К.[1,3], ПОЛУБОЯРОВ В.А.[1,2], БЕЛОЗЕРЦЕВА Н.А.[3]

ИЗНОСОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТРАНСПОРТЕ 212
ЕРОШЕНКО В.Д., СМИРНОВА Н.В.
СОЗДАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ С РАБОЧИМ СЛОЕМ ИЗ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ 215
КОВАЛЕВ В.В., МИХЕЕВ Р.С., КОБЕРНИК Н.В.
КРУПНОЗЕРНИСТАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ 218
ЛАРИН С.В., ВОЛГИН И.В., ГЛОВА А.Д., ЛЮЛИН С.В.
АКУСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ 221
[1]МАКАРОВА Д.Н., [1,2]ДЕМБЕЛОВА Т.С., [1]ЦЫРЕНЖАПОВА А.Б., [1,2]БАДМАЕВБ.Б., [1]БАДАРХАЕВ Б.В.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В НАФИОНЕ 224
МЕНЬШИКОВ И.А., ПЕТРОВ А.В., МУРИН И.В., ГОТЛИБ И.Ю.
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗА ДОЛГОВРЕМЕННОСТИ ДЕТАЛЕЙ АВТОМОБИЛЯ 225
МЫЛЬНИКОВ В.В.
ФРЕЙМОВЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ 228
ПРОНИЧКИН С.В.
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИМИ МАТЕРИАЛАМИ С ЭПФ 231
РУСИНОВ П.О., БЛЕДНОВА Ж.М., ШИШКАЛОВ В.В.
ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОКРЫТИЕ ИЗ ХРОМОВАНИДИЕВОГО ЧУГУНА 235
ТОЛСТОКУЛАКОВ А.М., ДАМПИЛОН Б.В.

СЕКЦИЯ 5. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ 240
ПОДЗОРОВА М.В.[1,3], ШИБРЯЕВА Л.С.[1,2], ТЕРТЫШНАЯ Ю.В.[1,2]

СЕКЦИЯ 6. МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

НОВЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ КВАРЦОИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ 244
ГИРСОВА М.А., АНТРОПОВА Т.В.

ПОШАГОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ИХ СОСТАВА И СОВЕРШЕНСТВА 247
[1] ИВАНОВА Е.В., [1] ГУРИН В.Н., [1]ВОЛКОВ М.П., [2]КУЗАНЯН А.С., [2] КУЗАНЯН АА, [1] МАКЕЕВ К.М., [1] ДЕРКАЧЕНКО Л.И.
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ NA_2O-B_2O_3-SIO_2-FE_2O_3 250
КОНОН М. Ю., СТОЛЯР С. В., АНТРОПОВА Т. В.
НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИЗ КАНАЛЬНЫХ КЛАТРАТОВ 253
КОЧЕТКОВА Е.М.[1], МАКАРОВ Б.П.[2], ЗЛОМАНОВ В.П.[2]
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ КЛАСТЕРНОГО ТИПА С УПРАВЛЯЕМОЙ ТОПОЛОГИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА: ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ СХЕМАХ ФОТОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ 256
КУТРОВСКАЯ С.В.[1], НОГТЕВ Д.С.[1], ОСИПОВ А.В.[1], АНТИПОВ А.А.[1], КУЧЕРИК А.О.[1], АРАКЕЛЯН С.М.[1], ВАРТАНЯН Т.[2], ЗИМИН С.[3]
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ 259
ЛЕОНОВ А.В., ЛЫСЕНКОВ А.С., СЕВОСТЬЯНОВ М.А., КОЛМАКОВ А.Г., РАВАЕВ А.А.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ GA-SB, AL-SB, IN-SB 261
МАЛКОВА И.А., ВОЛГАРЕВ Е.А, ИЛЬИНЫХ Н.И.
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ ОСТЕКЛЕНИЯ САМОЛЁТА – ЗАДАЧИ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ 264
ОГУРЦОВ К.А.[1], СТАРЦЕВ Ю.К.[2]
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТЕКЛА И КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ 267
ПШЕНКО О.А., АНТРОПОВА Т.В.
РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ SIC НА НЕБАЗИСНЫХ ГРАНЯХ 267
ФАДЕЕВ А.Ю., ЛЕБЕДЕВ А.О., ТАИРОВ Ю.М.
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ: ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА 273
ЯКОВЛЕВА Е.А.[1], ЧУПАХИНА Т.И.[2], МЕЛЬНИКОВА Н.В.[1], КАДЫРОВА Н.И.[2]
MASS MEDIA IN VIETNAM 276
HO THI THANH NGA, DR

СЕКЦИЯ 1. МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

ТЕРМОСТОЙКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Апанасевич Н. С.[1],Лапко К. Н.[1], Кудлаш А. Н.[1], Сокол А. А.[1], Бойба Д. Н.[1], Лесникович А. И.[1],Максименко С. А.[2],Кужир П. П.[2], Плющ А. О.[2]

[1]Республика Беларусь, Белорусский государственный университет, lapkokn@bsu.by
[2]Республика Беларусь, НИУ "Институт ядерных проблем" Белорусского государственного университета, polina.kuzhir@gmail.com

На современном этапе весьма актуальной становится задача разработки материалов с высокими температурами эксплуатации, повышенными прочностными характеристиками, с увеличенным сроком службы и устойчивых к ионизирующему излучению. Решение этих задач для фосфатных клеевых композиций достигается за счет модификации имеющихся составов, введения функциональных наполнителей и совершенствования технологии получения материалов [1].

Изучена возможность создания функциональных термостойких композиционных материалов на основе алюмофосфатного связующего и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ).Установлено, что введение МУНТ в количестве 2 масс. % в фосфатную матрицу приводит к увеличению электрической проводимости композита на 13 порядков и составляет 10 См/м (рис. 1) [2]. Процесс окисления данного функционального наполнителя в фосфатной композиции начинается на 100–150 оС выше по сравнению с окислением индивидуальных нанотрубок [3]. Показано, что введение до 2 масс. % МУНТ не приводит к значительному снижению прочности композиционного материала (~5 %). Получен соответствующий патент [4] на электропроводящие термостойкие фосфатные композиционные материалы.

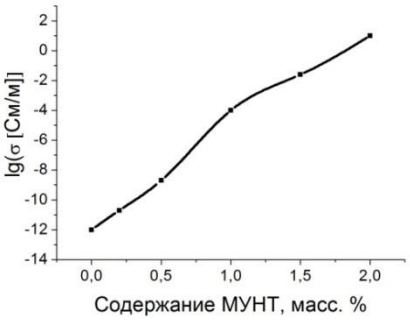


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности фосфатного композита от содержания МУНТ.

В работе изучена возможность использования МУНТ - содержащих композитов в качестве защитных материалов от электромагнитного излучения. Установлено, что введение 1 - 2 масс. % МУНТ увеличивает долю поглощенного композитом излучения до 55 % и уменьшает долю прошедшего излучения до 10 %. Показано, что данные композиты являются эффективными защитными материалами [3].

Были получены и исследованы термостойкие композиционные составы на основе фосфатных клеевых связующих с аморфным бором, в качестве функционального наполнителя. Проведен термический анализ полученных составов и изучены их фазовые превращения. Экспериментально показано, что фосфатная матрица приводит к значительному увеличению устойчивости к окислению аморфного бора. Исследована зависимость прочностных свойств борсодержащих материалов от температуры термообработки. Показано, что полученные материалы с высоким содержанием аморфного бора (до 90 масс. %) после термообработки обладают высокой прочностью (значения σсж более 350 МПа). Установлено, что разработанные борсодержащие фосфатные композиты являются высокоэффективными нейтронопоглощающими материалами [2].

С целью усовершенствования технологии получения композиционных материалов на основе фосфатных связующих исследована возможность использования твердых фосфата магния состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, фосфата кальция состава $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и фосфата аммония состава $NH_4H_2PO_4$. Использование твердых связующих позволяет более точно соблюдать требования, касающиеся подготовки исходного сырья, дозирования компонентов и их перемешивания, и обеспечивает получение конечной продукции стабильно высокого качества [3, 5].

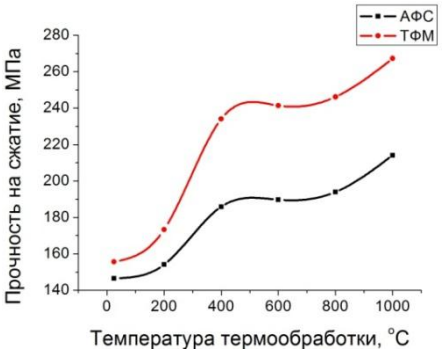


Рис. 2. Зависимость прочности фосфатных композитов от температуры обработки.

Изучены прочностные свойства и термическая устойчивость полученных композиционных материалов. Показано, что термообработка композитов на основе твердого магнийфосфатного связующего до 1000ºС приводит к последовательному увеличению их прочности в 3 раза. Установлено, что прочность композитов на основе твердого магнийфосфатного связующего на 20–30 % выше прочности аналогичных композитов на основе традиционного жидкого алюмофосфатного связующего (рис. 2). Максимальная прочность получаемых материалов на сжатие достигает 260 МПа [5]. Изучено влияние условий микроволновой обработки (мощности излучения, времени спекания образцов) на физико-химические характеристики получаемых композиционных материалов. Установлено, что СВЧ-излучение позволяет получать термостойкие материалы, обладающие высокими прочностными свойствами при значительном сокращении энергозатрат и времени обработки (необходимая прочность композитов достигается после СВЧ–обработки в течение 3–5 мин) [5].

Литература

1. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260с.
2. Кужир, П. П., Термостойкие фосфатные композиции, модифицированные микроструктурными соединениями бора и углеродными нанотрубками для использования в прикладной ядерной физике / П. П. Кужир, К. Н. Лапко, С. А. Максименко, В. А. Ломоносов [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56. - № 3. – С. 68-72.
3. Apanasevich, N. Phosphate ceramics– carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder / N. Apanasevich, A. Sokol, K. Lapko, A.Kudlash, V. Lomonosov, A. Plyushch, P. Kuzhir, J. Macutkevic, J. Banys, A. Okotrub // Ceramics International. – 2015. - № 41. – P. 12147-12152.
4. Патент № 2524516 Российской Федерации, МПК H 01 B 1/14. Электропроводящий термостойкий фосфатный композиционный материал [Текст] / Булушева Л.Г.; Окотруб А.В.; Ивашкевич О.А.; Лапко К.Н.; Лесникович А.И.; Ломоносов В.А.; Кужир П.П.; Максименко С.А..; заявители ФГБУН Институт неорганической химии СО РАН, Учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем»; НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ. – № 2013100503/07, заявл. 09.01.2013, опубл. 27.07.2014.
5. Лапко, К. Н. Применение твердых фосфатных связующих в качестве компонетов сухих строительных смесей для получения термостойких функциональных композиционных материалов / К. Н. Лапко, Н. С. Апанасевич, Т. Н. Шульга, А. Н. Кудлаш, Н. Н. Галеева // Международное аналитическое обозрение «ALITinform». – 2015. – № 2 (39).

ЛЕГКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С МИНИМАЛЬНЫМИ УСАДКАМИ И ОСТАТОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ

Апексимов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д.
Россия, МИТХТ им.М.В. Ломоносова, heknegative@mail.ru

В настоящее время, облегченные конструкционные материалы с низкой диэлектрической проницаемостью на основе эпоксидных олигомеров и полых микросфер радиотехнического назначения нашли широкое применение в различных областях промышленности. Одними из таких материалов являются сферопластики.

Сферопластики – это дисперсно-наполненные композиционные материалы с низкой плотностью и высокой удельной прочностью на основе полых микросфер и полимерных связующих различной природы. В различных технологических процессах получения изделий из сферопластиков необходимо регулировать параметры их структуры, реологические свойства, усадку при отверждении, остаточные напряжения для повышения уровня технологических и эксплуатационных характеристик.

Процессы усадки, ее кинетика при отверждении эпоксидных связующих различного молекулярно-массового распределения (ММР), фракционного состава и структурной неоднородности в присутствии дисперсных наполнителей могут оказывать существенное влияние, как на структурообразование в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ), так и их электрофизические и физико-механические свойства.

Химическая объемная усадка в технологических процессах переработки при формировании трехмерной пространственной структуры эпоксиполимера в ДНПКМ сопровождается нарастанием остаточных напряжений, которые могут приводить к растрескиванию, отслаиванию, образованию открыто пористой структуры материала, а также снижению диэлектрических характеристик сферопластиков и изделий при эксплуатации.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что, несмотря на имеющийся большой объем информации по эпоксидиановым олигомерам (ЭДО) и ДНПКМ, практически нет данных по совместному описанию кинетики объемной усадки и остаточных напряжений в технологических процессах формования изделий, что не позволяет направленно регулировать и оптимизировать структурные параметры сферопластиков и их свойства. Изучение влияния молекулярных характеристик ЭДО, структурной неоднородности, а также обобщенных параметров структуры ДНПКМ на процесс объемной усадки и нарастания остаточных напряжений является актуальной задачей в технологии создания армированных слоистых пластиков для эксплуатации в экстремальных условиях.

На рис. 1 приведены кинетические кривые роста напряжений при отверждении ЭДО и их смесей с разными молекулярными характеристиками. Зависимости получены в изотермических условиях при 25^{o}C, при других температурах они имеют аналогичный вид, отличаясь только в значениях напряжений.

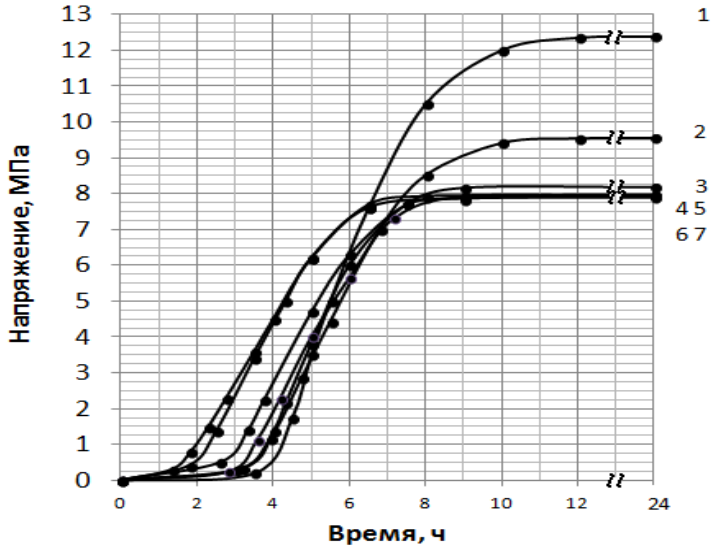


Рис. 1. Кривые нарастания напряжений ЭДО и их смесей от времени отверждения: 1 - DER-332; 2 - DER-330; 3 - 10 об. % DER-330 + 90 об. % ЭД-20; 4 - 75 об. % DER-330 + 25 об. % ЭД-16; 5- 50 об. % DER-330 + 50 об. % ЭД-16; 6 - 50 об. % ЭД-20+ 50 об. % ЭД-16; 7 - ЭД-16

Кинетические зависимости остаточных напряжений имеют S – образный характер, характеризуются наличием индукционного периода (от ~ 1,0 до 4ч), областью (от ~1,0 до 10 ч) нарастания напряжений (σ) и достижения максимального значения остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$). При 25 ^{o}C, в зависимости от ММ, содержания 1-ой фракции и ассоциатов в ЭДО при отверждении возникают напряжения от 8 - 12,4 МПа, что составляет от 6 до 11% от прочности эпоксиаминного полимера. При повышении температуры уровень напряжений возрастает, высокие напряжения (более 30МПа) могут приводить к формированию начальных трещин и снижению прочностных свойств компаундов и ПКМ на эпоксидной матрице. Для оптимизации процесса, отверждение матрицы ЭДО следует проводить в ступенчатом режиме, так как в изотермических условиях повышение температуры приводит к резкому повышению остаточных напряжении, а ее понижение к замедлению процесса, что может быть не выгодно с технологической точки зрения.

Для определения составов ДНПКМ, обобщенных параметров структуры, классификации материалов по структурному принципу и нахождения корреляции в терминах состав – структура – свойства была составлена модель и определены основные параметры дисперсных наполнителей. Особенностью предложенной модели ДНПКМ является деление полимерной матрицы (связующего) на три составляющих элемента: $\varphi_{п}$ = Θ + В + М при сохранении монолитности материала ($\varphi_{п} + \varphi_{н} = 1$ или Θ + В + М + $\varphi_{н}$ = 1), каждый из которых выполняет свою специфическую роль в организации структуры и вносит определенную долю в характерные свойства дисперсных материалов.В развитие этой концепции для описания структуры ДНПКМ используют обобщенные параметры структуры, одним из которых является Θ – свободная полимерная часть в ДНПКМ необходимая для раздвижки дисперсных частиц на расстояние $a_{ср}$.

При введении наполнителя остаточные напряжения в сферопластиках уменьшаются от 1,5 до 2,1 раз (от 10,9 до 7,5 МПа при 30 ^{o}C и от 32,0 до 15,0 МПа при 70 ^{o}C), конечная усадка в 5 раз (от 5,3 до 1,1 об.%), причем, наиболее существенное уменьшение происходит в области содержания наполнителя от 0 до 0,16 об. д. и значения обобщенного параметра Θ от1 до 0,75 об.д. при котором система переходит из низконаполненной в средненаполненную.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПРЯМОЙ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИОМАТЕРИАЛОВ

Васин А.А., Классен Н.В., Провоторов П.В.

ФГБУН «ИФТТ РАН», klassen@issp.ac.ru, alexcampeones@yandex.ru

По причине резкого обострения проблемы глобального парникового эффекта, связанного с увеличивающимися производством электроэнергии тепловыми электростанциями, быстро возрастает интерес к повышению эффективности альтернативных энергоисточников. В первую очередь это относится в солнечной и атомной энергетике. При всей перспективности термоядерных реакторов их массовое применение начнется, по оценкам специалистов, ближе к середине века, что связано с массой требующих решения технологических проблем. Нами сформировано несколько новых типов наноструктур, которые, судя по предварительным экспериментам, способно существенно как повысить эффективность прямого преобразования солнечного и ионизирующего излучений в электричество, так и послужить основой новых методов его запасания и транспортировки.

Во-первых, разработано несколько методик формирования сверхдлинных наноцепочек (т.е. одномерных агломератов связанных друг с другом наночастиц) с длиной до 60 см. Это осуществляется электрическим взрывом металлических проволочек, а также испарением металлов высокочастотным электронагревом и лазерным облучением (рис. 1).

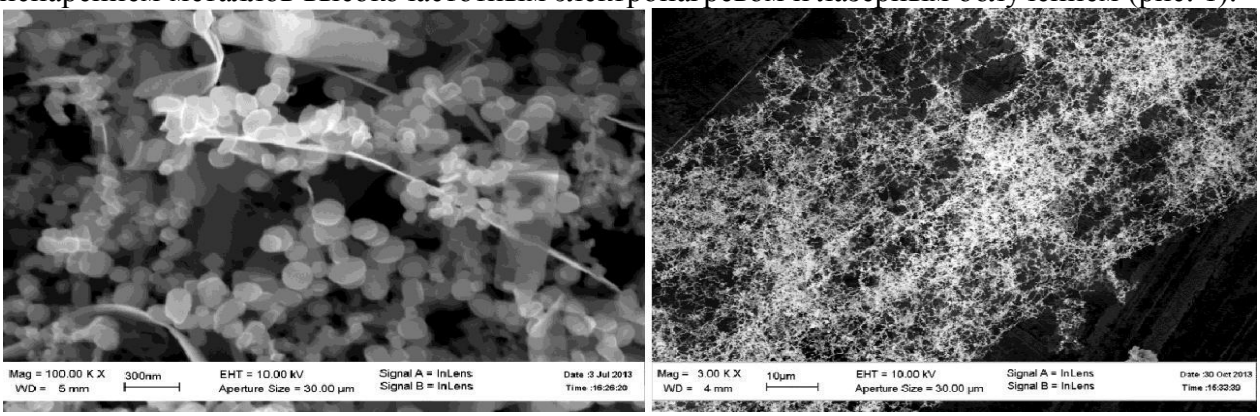


Рис. 1. Сверхдлинные наноцепочки оксида молибдена, полученные электрическим взрывом молибденовой проволочки на воздухе (электронная микроскопия).

Такие цепочки, будучи изготовлены из тяжелых элементов, эффективно поглощают гамма- излучение, что вызывает интенсивную эмиссию электронов и образование положительного заряда на цепочках и, соответственно, отрицательного заряда вещества, собирающего эмитированные электроны. Например, это может быть раствор электролита, образующий с материалом наноцепочек потенциальный барьер в виде двойного зарядового слоя. Большой длиной наноцепочек, если они сделаны проводящими, обеспечивается эффективный сбор индуцированных зарядов и, малое внутреннее сопротивление радиационного электрогенератора, изготовленного из сборок таких цепочек. Это должно способствовать

высокой эффективности такого генератора. Если же наноцепочки изготовить из металла с небольшой работой выхода фотоэлектронов, подобная система послужит основой нового типа солнечных батарей, которые смогут существенно снизить себестоимость солнечной электроэнергии за счет относительной простоты и дешевизны изготовления (не надо выращивать и обрабатывать монокристаллы кремния или арсенида галлия, все технологические процессы не требуют ни вакуума, ни высоких температур).

Вторая группа методик формирования наноструктурных преобразователей радиационной и солнечной энергии в электричество базируется на подробно исследованной нами способности целого ряда биополимеров (ДНК, коллаген, целлюлоза,

лигнин, хитозан и др.) формировать протяженные упорядоченные наноструктуры с периодами микронных масштабов в композициях с неорганическими наночастицами разных видов (диэлектрическими, металлическим полупроводниковыми). Облучение таких наноструктур ионизирующим или солнечным излучением так же вызывает активное перераспределение электрических зарядов между полимерными нитями (или собранными из них слоями) и окружающим их электролитом. Тем самым, формируется еще один вид прямого преобразователя радиационной энергии в электричество. Наши эксперименты показывают, что в таком случае не обязательно использовать жидкий электролит в качестве сборника эмитированных электронов. Высокие величины ЭДС генерируются при облучении упорядоченных композиций из сегнетоэлектрических наночастиц (в нашем случае использовались титанаты свинца и бария) и биополимеров коллагена или ДНК (рис 2).

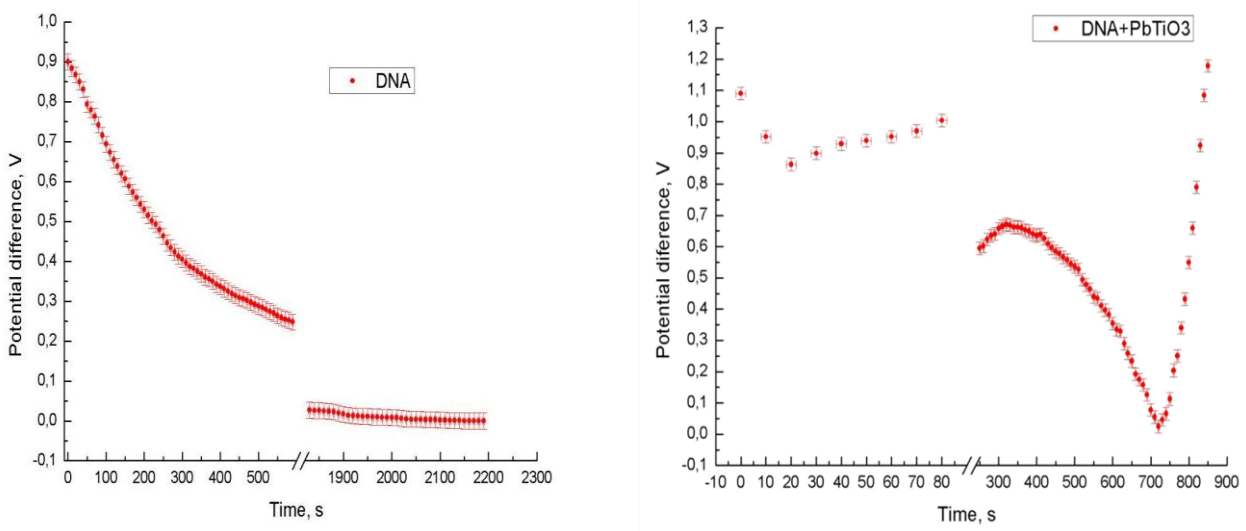


Рис.2. Кривая сгенерированной ЭДС ДНК (слева) и ДНК-титанат свинца (справа).

Еще одним плюсом подобной системы по сравнению с описанными выше электронейтральными наноцепочнами является высокая электрическая активность многих биополимеров (а по части ДНК есть даже публикации в указаниями на сегнетоэлектрических свойств этих биополимеров). Столь высокая электроактивность позволяет использовать не только радиационную эмиссию электронов из биополимеров, но и другие способы перераспределения внутренних пролей и зарядов в этих структурах под действием облучения - например, использовать эти структуры как электреты, внутренняя электрическая поляризация которых будет изменяться под действием облучения, давая при этом электрический ток. Во всех описанных выше случаях высокая эффективность радиационных электрогенераторов обеспечивается большой площадью поверхности электродов, эмитирующих электроны, т.к. наночастицы обладают рекордными отношениями поверхности к объему.

Все описанные выше наноструктуры перспективны не только как прямые преобразователи солнечной и ионизирующей радиации в электричество, но и как суперконденсаторы для запасания электроэнергии, которые в настоящее время интенсивно разрабатываются в целях повышения эффективности энергосбережения. Первостепенным параметром, определяющим эффективность суперконденсатора, является его электрическая емкость. Она пропорциональна суммарной площади электродов и диэлектрической проницаемости межэлектродной среды и обратно пропорциональна расстоянию между электродами.

Как указывалось выше, наши наноструктуры обладают, с одной стороны, рекордным отношением площади поверхности электродов из наночастиц к объему или весу системы и, с другой стороны, исключительно малыми расстояниями между

электродами. Например, если в качестве второго электрода используется электролит, то толщина межэлектродного промежутка будет равна толщине двойного зарядового слоя, т.е. порядка или даже меньше нанометра. Применение в качестве электролита водных растворов обеспечивает высокую величину диэлектрической проницаемости (у воды она – наибольшая среди несегнетоэлектрических материалов и равна 81). Такие суперконденсаторы могут использоваться для аккумулирования электроэнергии как солнечных батарей, так и электроисточников других типов, для улучшения соответствия спроса и предложения электроэнергии во времени и пространстве. Например, для солнечная энергия производится в дневное время, а максимум потребности приходится на начало вечернего времени, когда включается освещение. а предприятия еще продолжают работать. Кроме того, часто местности, наиболее благоприятные для производства солнечной или гидроэнергии, удалены от энергопотребляющих областей, Например, солнечная энергия эффективнее всего производится в приэвкаториальных пустынных областях, а гидроэнергия – на горных реках с большим перепадом высот, где строительство предприятий весьма затруднительно. Решением такой проблемы может стать не только строительство линий электропередач, но и организация челночной транспортировки суперконденсаторов.

Описанные выше наноустройства позволяют использовать еще один прием генерации и использования радиационной электроэнергии. В принципе структурные схемы радиационного (или солнечного) генератора электроэнергии и суперконденсатора весьма близки. Поэтому вполне реальной выглядит возможность совмещения этих устройств. Наноструктурный генератор электроэнергии из ионизирующиего или солнечного излучений помещается в соответствующий радиационный поток, но при этом его электроды не подключаются к внешнему потребителю, а заряжаются по суперконденсаторному принципу. После полной зарядки этот «генератор-суперконденсатор» извлекается из радиационного поля и доставляется туда, где требуется его электроэнергия. Тем самым, такие комбинированные устройства могут использоваться в качестве выкачивающих энергию радиации устройств подобно тому, как ведра используются для вычерпывания воды из колодца.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ *Be* И СПЛАВОВ *Be+0,23%Cu, Be+1.34%Cu*

Дрыгач Т.Г., Босин М.Е., Русскин В.М.

Украина, Харьковская гуманитарно-педагогическая академия, bosin@yandex.ru

Бериллий в определенном смысле является экзотическим материалом, т.к. при высоких прочностных характеристиках его плотность (~1,8г/см^3) существенно меньше, чем плотности большинства конструкционных металлов и сплавов. Хрупкость – тот недостаток бериллия, который не дает использовать его как конструкционный материал, прежде всего, в авиастроении. Из общих соображений понятно, что создание «пластичного» бериллия (без существенных потерь его прочностных параметров) может идти по пути легирования, например, медью, а также по пути создания в кристаллах бериллия определенной дислокационной структуры, тормозящей процесс двойникования, т.к. именно по границам двойниковых прослоек чаще всего происходит хрупкое разрушение. Поэтому представляют интерес любые измерения подвижности двойниковых границ в процессе легирования кристаллов бериллия.

Исследовались монокристаллические образцы *Be* чистотой 99,999% и монокристаллы сплавов $Be+0{,}23\%Cu$ и $Be+1{,}34\%Cu$. Образцы имели размеры 20×4×3 мм^3 с продольной осью $[\bar{1}100]$ и нагружались циклически 4^x точечным изгибом вокруг оси $[11\bar{2}0]$ с постоянной скоростью увеличения напряжения сдвига в системе двойникования $(\bar{1}012)[10\bar{1}1]$, равной $\dot{\tau} \approx 0{,}4 МПа/мин.$ Цикл нагружения состоял в увеличении сдвигового напряжения от $\tau = 0$ до $\tau = 500 МПа$ с последующим быстрым снятием нагрузки до $\tau = 0$ и выдержкой 10 мин перед следующим циклом нагружения. При выбранной ориентации образцов и способе их нагружения сдвиговые компоненты напряжения в системе лёгкого базисного скольжения $(0001)[11\bar{2}0]$ отсутствуют, а в системе двойникования и в системе призматического скольжения $(01\bar{1}0)[11\bar{2}0]$ действуют существенные сдвиговые напряжения, которые вызывают образование и развитие двойников, а также интенсивное призматическое скольжение в матрице вблизи границ двойника; базисное скольжение наблюдается в теле двойника.

При пульсирующем режиме нагружения двойниковые границы в нескольких циклах повторных нагрузок смещаются, то есть толщины двойников возрастают. С увеличением числа циклов смещения двойниковых границ уменьшаются и после 8-15 циклов размеры двойников стабилизируются. Такая кривая для одного из двойников показана на рис.1. В каждом последующем цикле напряжения, необходимые для начала движения границ двойника, возрастают (кривая *ab* на рис.1).

Описанное явление частичной потери упрочнения границами двойников при пульсации напряжений и восстановление упрочнения после 8-15 циклов наблюдается как при прямом двойниковании, так и при раздвойниковании (в случае изменения знака прикладываемых напряжений). Причём количественная мера эффекта $\delta = \sum \beta_i / b_0$ при раздвойниковании значительно больше (~ в 1,5 – 2 раза). Здесь β_i – величина смещения двойниковых границ в *i*-м цикле нагружения, b_0 – первоначальная толщина двойника на плоскости базиса кристалла.

Легирование кристаллов приводит к уменьшению смещения границ при пульсации (к уменьшению величины δ). В кристаллах бериллия чистотой 99,99% пульсация напряжений в интервале $0 \div 600 МПа$ при деформации чистым изгибом сопровождается смещением двойниковых границ, как в стороны матрицы, так и в сторону сдвойникованного объёма (при изменении знака напряжений). В кристаллах $Be+0{,}23\%Cu$ пульсация напряжений приводит к смещению двойниковых границ только при

раздвойниковании. Двойниковые границы в кристаллах $Be+1{,}34\%Cu$ устойчивы к пульсирующим напряжениям обоих знаков. На рис.2 показано влияние легирования на стабилизацию двойниковых границ в кристаллах бериллия.

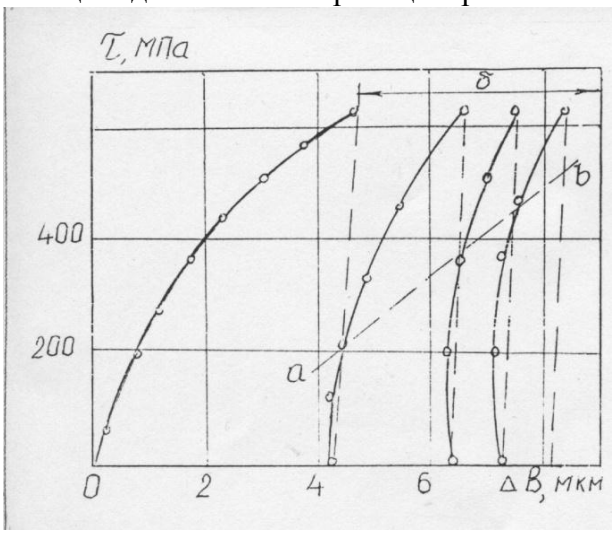


Рис.1. Диаграмма напряжение-смещение двойниковых границ в Be.

Описанное явление более чётко выражено при большей амплитуде пульсирующих напряжений, большей частоте пульсации, меньшем количестве примесей.

Заметим, что в ранних работах по изучению характеристик базисного и призматического скольжения в монокристаллах чистого бериллия и сплавов системы *Be-Cu* [1, 2] отмечалось, что критические напряжения сдвига при легировании резко возрастают. Действительно, при переходе от чистого бериллия к сплавам вклад поперечного скольжения винтовых компонент дислокаций из призматической плоскости в базисную в условиях комнатной температуры уменьшается. Об этом свидетельствует, в частности, вид линий скольжения. У чистого бериллия линии скольжения волнистые и однородно распределены в зоне деформации (рис.3а). У монокристалла сплава *Be+0,23%Cu* линии скольжения более прямые, протяженные (рис.3б). Поперечное скольжение в монокристаллах сплавов затрудненно из-за возрастания критического напряжения сдвига в базисной плоскости $\tau_{(0001)}$ и приближением его к значению $\tau_{(\bar{1}010)}$.

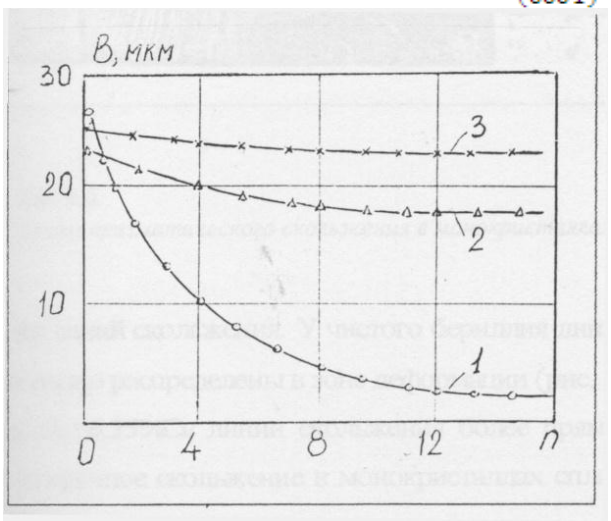


Рис.2 Зависимость толщины двойника от числа циклов повторных нагрузок при раздвойниковании: 1 – Be, 2 - Be + 0,23%Cu, 3- Be+1.34%Cu; τ_0 =500Мпа.

Как показывает анализ дислокационных реакций между двойникующими и призматическими дислокациями (при прямом двойниковании) и между двойникующими и базисными дислокациями (при раздвойниковании), явление неустойчивости упрочнения связано с релаксацией внутренних напряжений за счёт скольжения в окрестностях двойниковых границ. Стабилизация размеров двойников с увеличением числа циклов повторных нагрузок связана с накоплением внутренних напряжений опять же за счёт сопутствующего двойникованию скольжения.

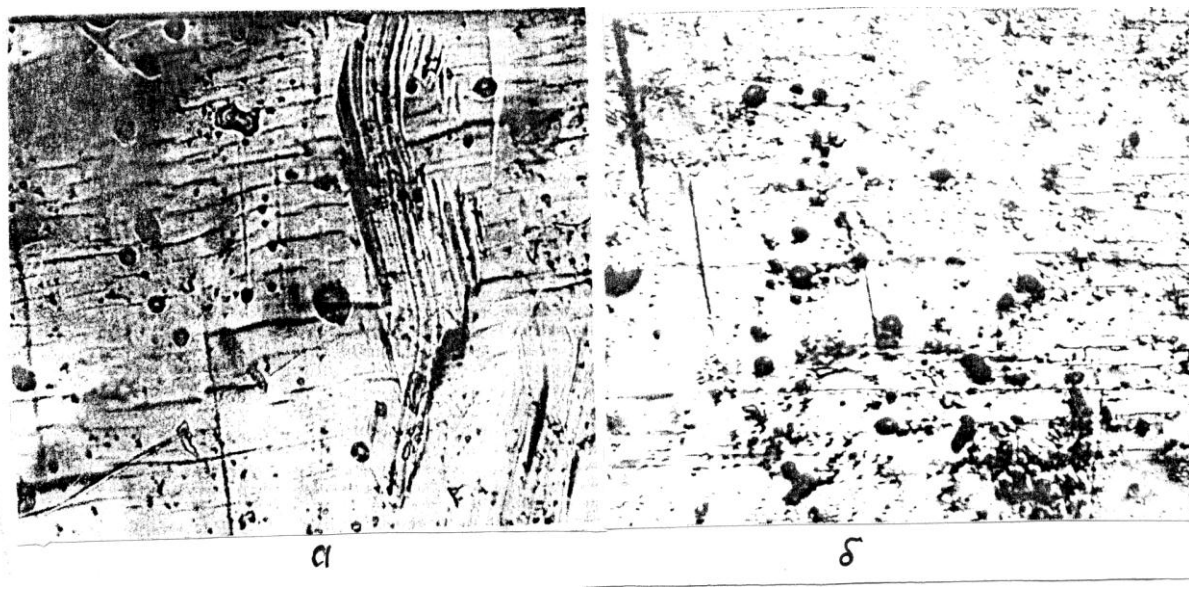


Рис.3 Следы призматического скольжения в монокристаллахBe (а) и Be+0,23%Cu (б), ×800

Для прямого двойникования характерна следующая реакция между двойникующими и призматическими дислокациями:

$$\frac{1}{10}\left[10\bar{1}1\right]^{(\bar{1}012)}_{0,05}+\frac{1}{3}\left[\bar{2}110\right]^{(01\bar{1}0)}_{1,00}\rightarrow\left[uv\omega w\right]^{(hkil)}_{0,76} \qquad (1)$$

При раздвойниковании характерна реакция между двойникующими и базисными дислокациями:

$$\frac{1}{10}\left[10\bar{1}\,\bar{1}\right]^{(\bar{1}012)}_{0,05}+\frac{1}{3}\left[2\bar{1}\,\bar{1}0\right]^{(0001)}_{1,00}\rightarrow\left[uv\omega w\right]^{(hkil)}_{0,76} \qquad (2)$$

Первое слагаемое в обеих формулах– вектор Бюргерса двойникующей дислокации, второе слагаемое в (1)– вектор Бюргерса пирамидальной дислокации, второе слагаемое в (2)– вектор Бюргерса базисной дислокации. В обоих случаях результатом являются сидячие дислокации с иррациональными индексами, которые препятствуют движению двойникующих дислокаций. В верхних индексах векторов Бюргерса указаны плоскость залегания дислокаций, в нижних– относительные энергии дислокаций.Видно, что обе реакции энергетически выгодны.

Литература

1. Conrad H.,Perlmutter I. Conference Internationale sur la Metallurgie du Beryllium // Presse Universitaire de France, 1965.
2. Авотин С.С., Папиров И.И. Изучение призматического скольжения в сплавах бериллий-медь.– Харьков. Изд. ФТИ АН УССР, 1962. – 32с.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Ершов А.Е., Шикунов С.Л., Курлов В.Н.

РФ, Институт физики твердого тела РАН,shikunov@issp.ac.ru, ershov@issp.ac.ru

Композиционные керамические материалы на основе карбидокремниевой (SiC) керамики обладают высокой механической прочностью и окислительной стойкостью при температурах до 1500°C, твёрдостью, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой химической инертностью и теплопроводностью.

В ИФТТ РАН разработана оригинальная методика получения композиционных материалов на основе карбидокремниевой керамики, позволяющая получать образцы с различным соотношением фаз SiC-Si-C, в том числе крупногабаритные изделия и детали сложной геометрической формы.

Методика основана на механизме взаимодействия расплава кремния с углеродсодержащей заготовкой определенного состава (углерод, органическая связка) и пористости, в составе которой отсутствует порошок первичного карбида кремния (который является абразивом). Варьируя фракционный состав графитовых порошков, количество связующего и давление прессования углеродных заготовок, после их силицирования можно получать композиционные материалы на основе SiC керамики с различным фазовым составом (SiC – C – Si). На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры полученных образцов в которых содержание SiC меняется с 25% до 95%. В отличие от технологии получения карбидокремниевой керамики путём реакционного спекания, в наших материалах не используются порошки первичного карбида кремния, являющиеся абразивом.

Следует отметить, что исходную углеродную заготовку можно механически обрабатывать всеми доступными для обработки конструкционного графита способами и получать детали сложной геометрической формы. Размеры деталей после силицирования не изменяются, и это позволяет исключить или минимизировать финишную механическую обработку керамического материала алмазным инструментом.

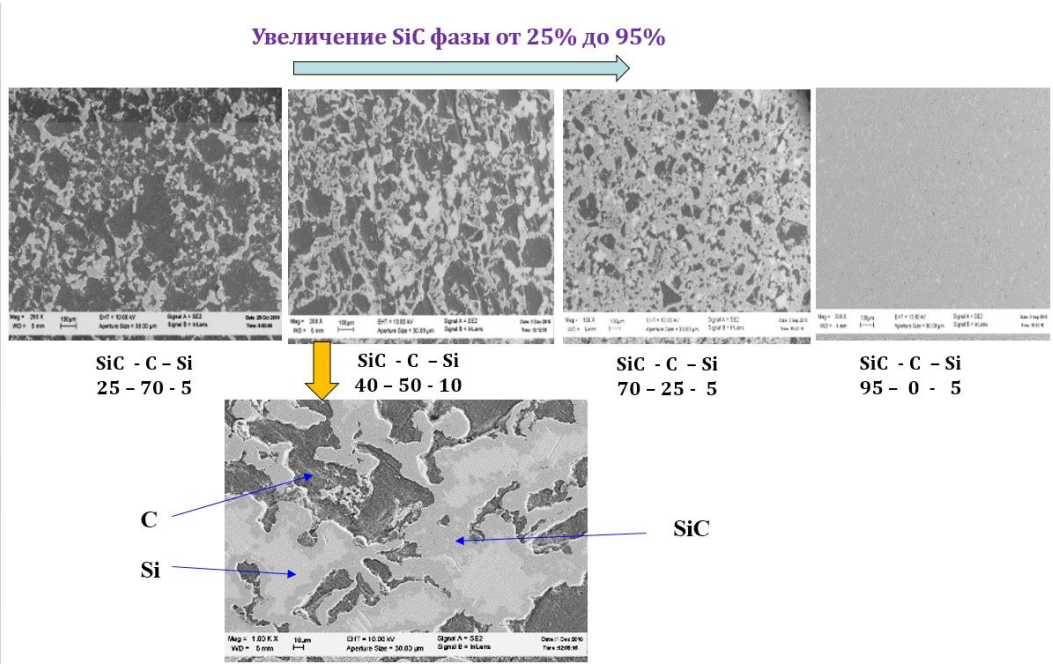


Рис. 1. Изменение контролируемым образом структуры материала и соотношения фаз SiC – C – Si

Также отсутствие в составе исходной шихты абразивного порошка первичного карбида кремния позволяет на этапе перемешивания добавлять в шихту дополнительные армирующие компоненты, например, рубленные углеродные волокна (рис.2). При этом волокна не намалываются компонентами шихты, т.к. она не содержит абразива.

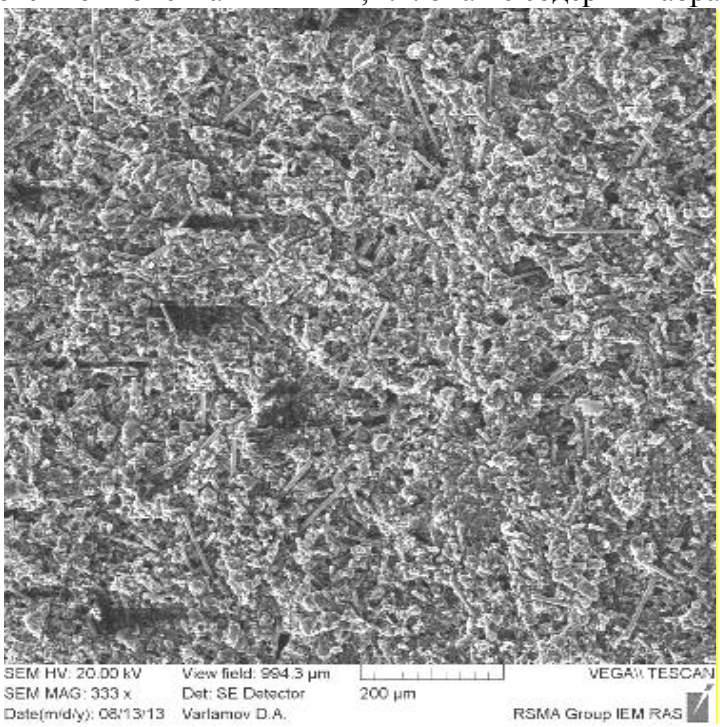


Рис. 2. Заготовка армированная рубленными углеродными волокнами

Для повышения окислительной стойкости композиционного SiC-Si-C материала при высоких температурах, разработана методика нанесения защитных газоплотных карбидокремниевых покрытий (рис.3). Методика основана на взаимодействии расплава или паров кремния и углерода, образующегося при расщеплении молекул углеводорода, подаваемого в тепловую зону вакуумной печи. Для образования SiC покрытий может использоваться как кремний, находящийся в объёме материала, так и «внешний источник» кремния - пары кремния из расплава, находящегося вне керамической детали, на которую наносится защитное карбидокремниевое покрытие.

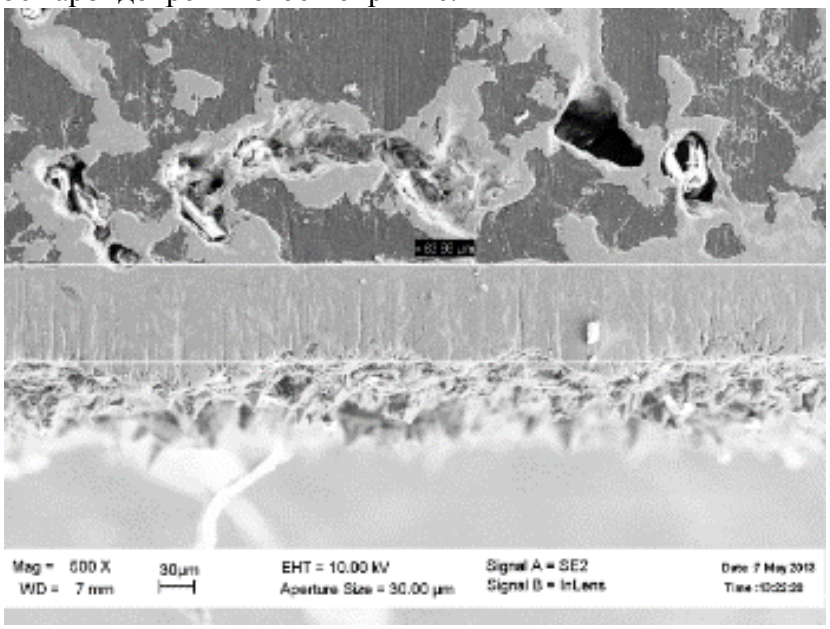


Рис. 3. Защитное SiC покрытие на поверхности композиционного материала на основе SiC

На рис. 4 изображена последовательность изготовления корпуса термопарных датчиков из материала на основе SiC керамики с защитным SiC покрытием.

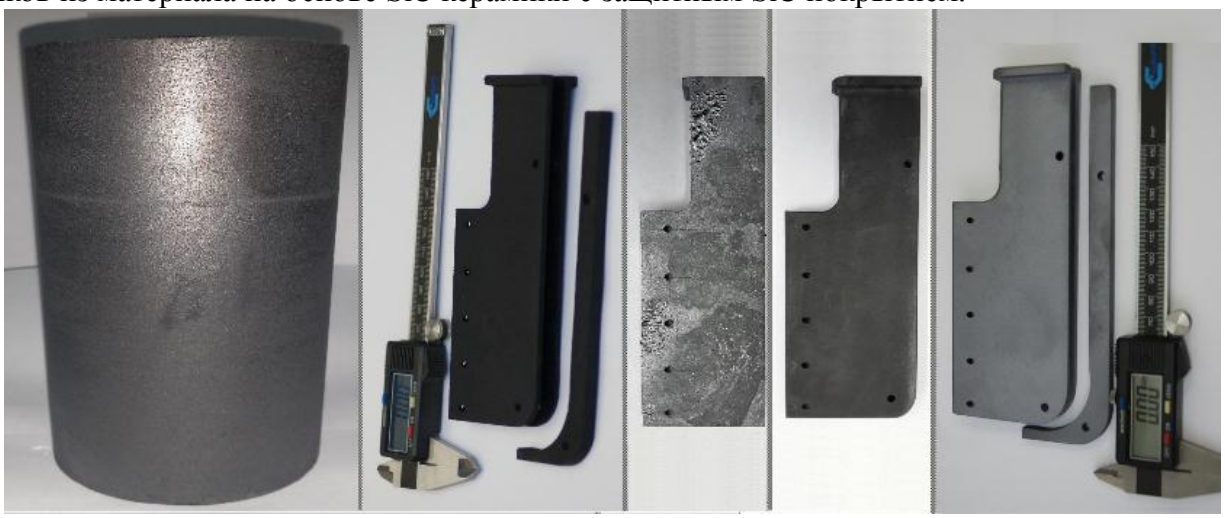


Рис. 4. Изготовление детали сложной геометрической формы из композиционного SiC материала с защитным SiC покрытием

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ Al-Ni-Fe-La МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА

Колобылина Н.Н.[1], Пресняков М.Ю.[1], Иванова А.Г.[2], Бахтеева Н.Д.[3], Тодорова Е.В.[3], Васильев А.Л.[1,2]

[1] Россия, РНЦ «Курчатовский Институт», [2] Россия, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,

[3] Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,

kolobylina@gmail.com

В связи с развитием различных областей техники, таких как оборонная, авиационная и другие, возрастает потребность в новых высокопрочных, легких сплавах, обладающих достаточной пластичностью и такими особыми свойствами, как теплостойкость, высокое сопротивление коррозии, сочетание повышенной низко- и высокотемпературной прочности. Интенсивные исследования свойств и микроструктуры алюминиевых сплавов, содержащих более 80% Al, редкоземельные (РЗ) и переходные (ПМ) металлы, начались после практически одновременного появления основополагающих работ InoueA. [1] и PoonsJ., ShifletG.J. [2], в которых была продемонстрирована высокая способность этих сплавов к образованию металлических стекол и их уникальные механические свойства. На сплавах подобных композиционных составов изучена структура, фазовый состав после различных видов обработки: закалки с различными скоростями, термической обработки и интенсивной пластической деформации (ИПД).

Применение методов просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) высокого разрешения с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (методики чувствительной к Z-контрасту), совместно с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом атомного разрешения, в отдельных случаях, позволяет определять кристаллическую структуру неизвестных соединений. Указанные методики использованы для определения структуры многокомпонентных интерметаллидов в поликристаллических сплавах $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ и $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$, полученных закалкой в равновесных условиях и для

аттестации структуры аморфных сплавов тех же составов после спинингования, термообработки и интенсивной пластической деформации (ИПД).

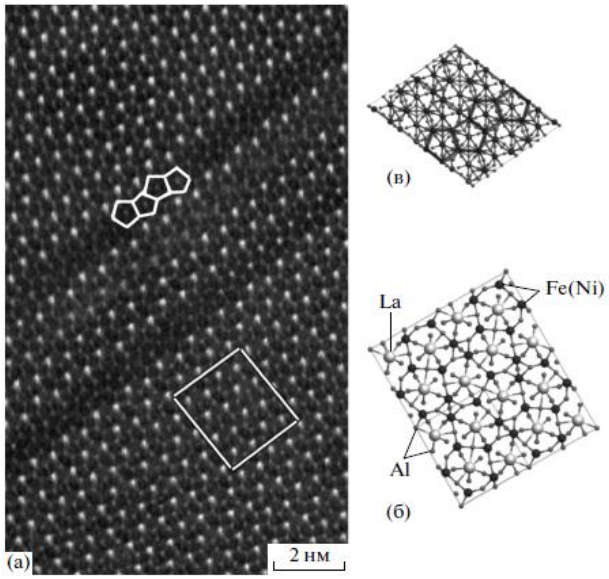


Рис. 1. Микроструктура (а) и схемы кристаллических решеток интерметаллидов $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ в проекции (001)(б) и $Al_{3,2}(Fe,Ni)$ в проекции (010) (в).

Исследования проводились на электронных микроскопах Титан 80-300 (FEI, США) и Титан 80-200 (FEI, США) с корректорами сферической аберрации осветительной системы и сверхчувствительным SDD (silicondriftdetector) детектором. Ускоряющее напряжение составляло 300 и 200 кВ, соответственно. Уточнение параметров кристаллических фаз проводилось с помощью рентгенофазового анализа с применением метода Ритвельда.

Обнаружено, что в обоих поликристаллических сплавах наряду с частицами ГЦК-Al и Al_4La ($Al_{11}La_3$) [3] присутствуют тройной $Al_3Ni_{1-x}Fe_x$ (Пр.гр *Pnma)*и четверной интерметаллиды $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$, последний изоструктурен фазе Al_8Fe_2Eu (Пр.гр.*Pbam*) [4]. Четырехкомпонентный интерметаллид в подобных сплавах обнаружен впервые. В частицах $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ наблюдали включения фазы $Al_{3.2}(Fe,Ni)$, изоструктурной фазе $Al_{3.2}Fe$ (Пр.гр. C_12/M) в виде δ-слоев (Рис.1 а-б). Данные рентгеновского энергодисперсионного микроанализа атомного разрешения (Рис.2 а-д) показали, что в δ-слоях фазы $Al_{3.2}(Fe,Ni)$, атомы Fe и Ni распределены статистически, упорядочения не выявлено.

На рисунке 1 а приведено темнопольное ПРЭМ изображение кристаллической решетки фазы $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ с осью зоны B = [001], полученное при регистрации электронов, рассеянных на большие углы. Выделены 2×2 элементарные ячейки. В области включения $Al_{3.2}(Fe,Ni)$ показаны пентагоны, образованные атомами Fe и Ni. Модель кристаллической решетки $Al_{3.2}Fe$ в проекции (010) приведена на рис. 1 в. Черными линиями показаны пентагоны, образованные атомами Fe и Ni, соответствующие пентагонам на экспериментальном изображении на рис. 1а. Построена модель кристаллической решетки соединения $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ в проекции (001) (рис. 1 б).

Электронномикроскопические исследования позволили выявить ряд дефектов кристаллического строения фазы $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$, а именно, двойники, антифазные границы, двойникующие дислокации.

По данным микроанализа атомного разрешения установлено, что ядра двойникующих дислокаций не содержат атомов La. Это может указывать на то, что образование двойников и антифазных границ связано с недостатком La в интерметаллиде в процессе его кристаллизации.

Полученные данные совместно с данными рентгенофазового анализа позволили определить с высокой точностью кристаллические параметры новых тройной и четверной фаз, а также установить объемные соотношения фаз в сплавах после кристаллизации.

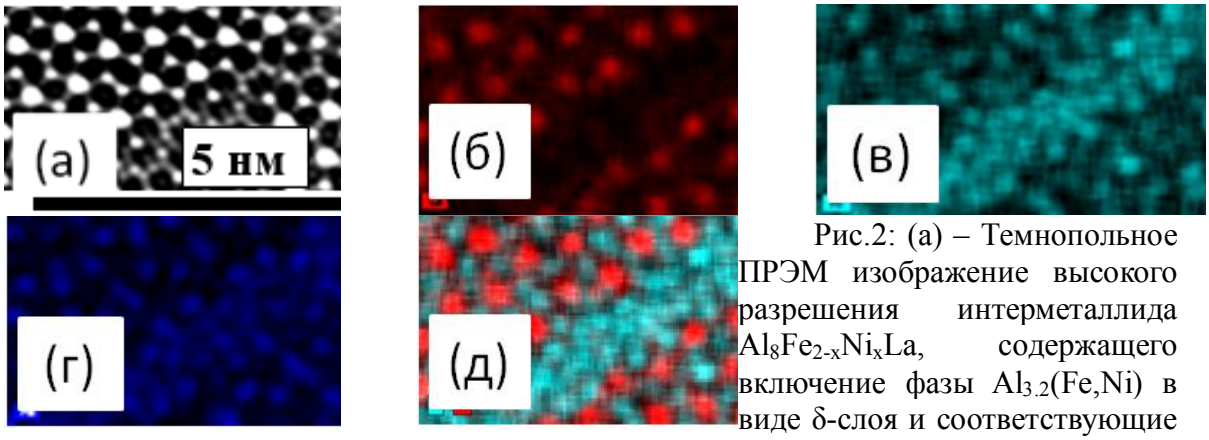


Рис.2: (а) – Темнопольное ПРЭМ изображение высокого разрешения интерметаллида $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$, содержащего включение фазы $Al_{3.2}(Fe,Ni)$ в виде δ-слоя и соответствующие карты распределения элементов: (б) - La; (в) - Ni; (г) - Fe; (д) – совместная карта распределения Ni и La.

На основании данных этого исследования в продолжении работы была уточнена последовательность фазообразования при отжиге аморфных Al-Ni-Fe-La сплавов и фазовый состав аморфных и поликристаллических сплавов после интенсивной пластической деформации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта 13-02-12190 офи-м.

Литература

1. Inoue A., Ohtera, K., Tsa,i A.P., Masumoto T.// Jap. J Appl Phys 1988. V.27. P.736.
2. He Y., Poons J., Shiflet G.J. // Science 1988. V.241.P.1640.
3. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Колобылина Н.Н. и др. // Металлы. 2013. № 2. С. 55.
4. Васильев А. Л., Иванова А. Г.. Бахтеева Н. Д. и др. // Кристаллография 2014, том 59, № 6, с. 957–963

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИСИИ К ДИАГНОСТИКЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Лепендин А.А., Поляков В.В, Егоров А.В.

Россия, Алтайский государственный университет, andrey.lependin@gmail.com

Многие изделия, предназначенные для использования в авиационно-космической технике, изготавливаются из современных конструкционных материалов на основе алюминиевых сплавов. Использование этих изделий в экстремальных условиях переменных механических и температурных полей предъявляет повышенные требования к прочностным свойствам конструкций, и прежде всего - к областям соединения отдельных элементов. Применяемые при таком соединении сварочные технологии приводят к появлению областей с резко неоднородной структурой и большим количеством дефектов различного типа. Это требует привлечения методов диагностики, позволяющих надежно контролировать структуру сварных соединений и их деформационное поведение при нагружении, а также осуществлять контроль технологических режимов, применяемых при производстве конструкций. В настоящей работе для такого контроля предложено использовать метод акустической эмиссии.

Исследования проводились на образцах алюминиевых сплавов, содержащих сварные соединения, полученные по технологии сварки трением с перемешиванием [1, 2]. Для выявления роли дефектной структуры областей соединений применялись различные

технологические режимы, приводящие к формированию разных видов дефектов – микротрещин, пор, инородных включений и т.д. Такие несплошности, возникавшие прежде всего при отклонении от оптимальных технологических режимов производства, выполняют роль концентраторов упругих напряжений при внешних нагрузках и служат основными источниками преждевременного трещинообразования [3]. Процесс распространения трещин на стадиях предразрушения и разрушения приводит к появлению акустико-эмиссионных сигналов, регистрируемых в процессе диагностики и позволяющих отслеживать деформационные процессы в материале [4, 5].

Испытания проводились на автоматизированном устройстве механических испытаний по схеме статического растяжения образцов с постоянной скоростью деформации. Образцы имели стандартный для испытаний на растяжение вид и размеры и содержали в своей рабочей части сварное соединение. В качестве информативной характеристики акустической эмиссии использовалось среднеквадратичное значение напряжения U_{eff}, характеризующее энергию акустической эмиссии. Результаты испытаний представлялись в виде зависимостей величины U_{eff} от абсолютного удлинения образца Δl. Одновременно с акустико-эмиссионными характеристиками измерялась кривая деформационного упрочнения, строившаяся в координатах «приложенная нагрузка F – удлинение Δl».Микроструктура зон сварного соединения в исходных образцах, а также получаемых после разрыв образцов областей разрушения контролировалась с помощью оптической микроскопии.

На рис. 1 приведена типичная кривая деформационного упрочнения образца алюминиевого сплава со сварным соединением во всем интервале деформаций вплоть до разрушения. Вид участка кривой, описывающего стадию свидетельствует об образованием и развитии нескольких магистральных трещин, формирующихся возле крупных несплошностей (пустот). Данный вывод подтверждается также анализом микроструктуры областей разрушения материала [6]. На рис. 2 представлена зависимость, описывавшая акустико-эмиссионное излучение, полученная для этого же образца. Видно, что на экспериментальной кривой наблюдались отчетливые максимумы. В области малых деформаций располагался первый максимум, соответствовавший пределу текучести и коррелировавший с участком изменения наклона акустико-эмиссионной кривой. В области больших деформаций, приходящихся на стадию разрушения, располагалась вторая группа максимумов, соответствовавшая изломам на кривой деформационного упрочнения. Наличие нескольких пиков акустической эмиссии в этой группе может быть связано с отмеченной спецификой трещинообразования в зоне сварного соединения, проявлявшейся в образовании и скачках одновременно нескольких магистральных трещин [7].

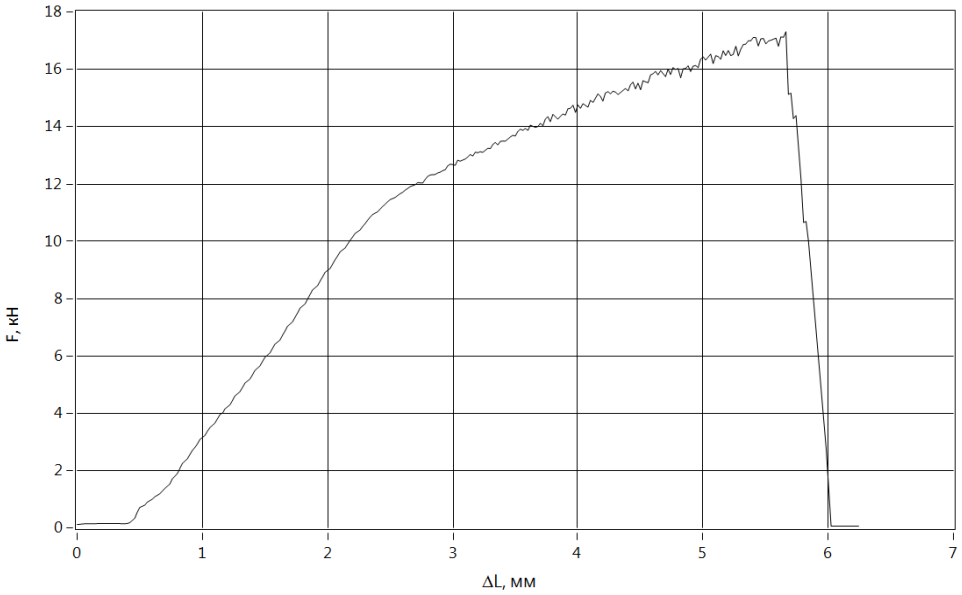


Рис. 1. Деформационное упрочнение при растяжении образца алюминиевого сплава со сварным соединением

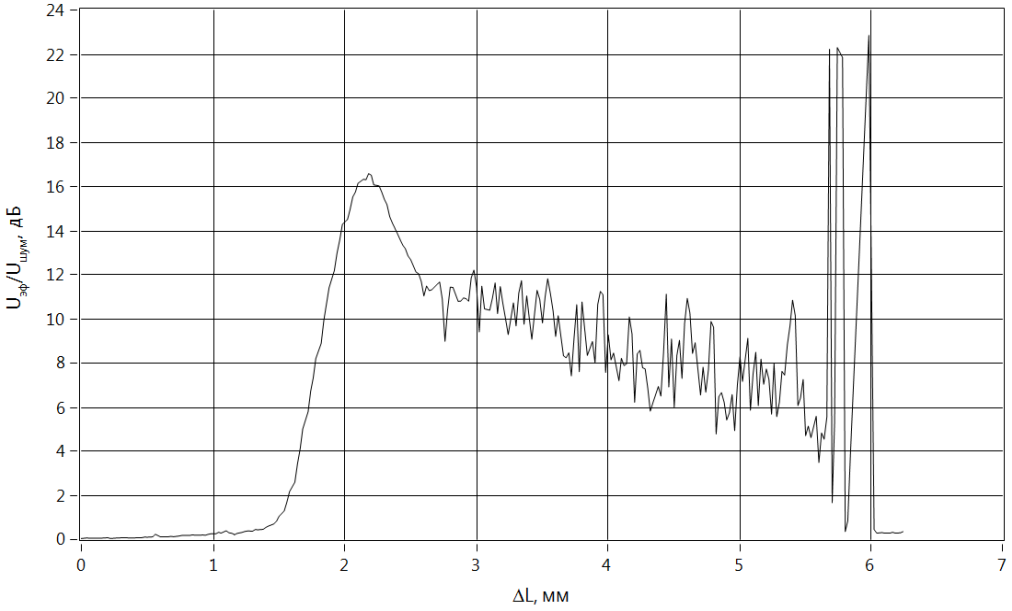


Рис. 2. Акустическая эмиссия при растяжении образца алюминиевого сплава со сварным соединением

Полученные экспериментальные зависимости показали, что как кривые деформационного упрочнения, так и акустико-эмиссионные кривые, характеризовавшие образцы, изготовленные при разных режимах, на стадиях предразрушения и разрушения существенно различались. Как следует из металлографического анализа зон сварного соединения, отклонения от оптимальных режимов сварки приводили к росту числа и размеров несплошностей в зоне сварного соединения, прежде всего пор и микротрещин. Существенные отличия в виде дефектной структуры вызывали смену механизмов трещинообразования, что, в свою очередь, проявлялось в изменении поведения измерявшихся сигналов акустической эмиссии [8].

Результаты проведенных исследований означают, что использовавшиеся информативные параметры акустической эмиссии отражают различия в дефектной структуре зон сварных соединений алюминиевых сплавов. Это свидетельствует, что метод акустической эмиссии может быть использован при диагностике материалов и изделий, содержащих эти соединения. Кроме того, получаемые при такой диагностике данные могут быть использованы для контроля отклонений параметров используемых технологических режимов от заданных значений, что существенно сказывается на микроструктуре материала и, как следствие, приводит к изменению акустико-эмиссионных характеристик.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Постановления Правительства РФ № 218 (договор №02.G25.31.0063) и в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект №288).

Литература

1. Threadgill P.L., Leonard A.J., Shercliff H.R. and Withers P.J. Friction stir welding of aluminium alloys // International Materials Reviews. – 2009. - Vol.54. - No.2. -P. 49-93.
2. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // Mater. Sci. Eng. R. - 2005. - Vol. 50. - P. 1-78.
3. Миронов С.Ю. Формирование зеренной структуры при сварке трением с перемешиванием // Физическая мезомеханика. - 2014. - Т. 17. - №1. С. 103-113.
4. Chen C., Kovacevic R., Jandric D. Wavelet Transform Analysis of Acoustic Emission Generated During Friction Stir Welding of 6061 Aluminum // Intern.l Journal of Machine Tools and Manufacture. - Vol. 43. - No. 13. - P. 1319-1326.
5. Поляков В.В., Егоров А.В., Лепендин А.А. Моделирование акустической эмиссии при разрушении пористых металлических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2004. – Т. 70. - №8. -С. 31-33.
6. Поляков В.В., Колубаев Е.А., Салита Д.С., Дмитриев А.А. Физические методы диагностики сварных соединений в алюминиевых сплавах. Часть 1. Механические испытания // Известия АлтГУ. - 2015. - № 1/1. - С. 44-49.
7. Поляков В.В., Егоров А.В., Салита Д.С., Колубаев Е.А. Физические методы диагностики сварных соединений в алюминиевых сплавах. Часть 2. Акустическая эмиссия // Известия АлтГУ. - 2015. - № 1/1. - С. 50-54.
8. Андрейкив А.Е., Лысак Н.В. Метод акустической эмиссии в исследовании процессов разрушения // Киев: Наукова думка, 1989. - 176 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СКАНДИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П., Пягай И.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, lysira90@mail.ru

Одно из ключевых мест в создании перспективных материалов для современных технических устройств занимает металл XXI века – скандий. Важнейшими сферами практического применения металлического скандия является легирование алюминиевых и магниевых сплавов, которые используются в качестве материала для ракето- и самолетостроения, астронавтики, что связано с небольшой его плотностью (3.02 г/м3) и довольно высокой температурой плавления (1539°С).Добавка карбида скандия к карбиду титана повышает твердость последнего до твердости алмаза. Уже получены сплавы на основе алюминия, легированного скандием (0.2-0.4% Sc), прочность и ковкость которых в 4 раза больше чистого алюминия, их можно использовать в автомобилестроении и оборудовании нефтяных скважин, особенно в северных регионах РФ на морском шельфе. Внедрение скандиевыхсплавов в авиацию и ракетостроение позволит значительно снизить стоимость перевозок и резко повысить надежность эксплуатируемых систем. Применение скандия в виде микролегирующей примеси оказывает значительное влияние на ряд практически важных сплавов, так например прибавление 0,4 % скандия к сплавам Al-Mg повышает временное сопротивление на 35 %, а предел текучести на 65– 84 %, и при этом относительное удлинение остаётся на уровне 20 – 27 %. Добавка 0,3 – 0,67 % к хрому, повышает его устойчивость к окислению вплоть до температуры 1290°С, и аналогичное, но ещё более ярко выраженное действие оказывает на жаростойкие сплавы типа «нихром» и в этой области применение скандия эффективнее иттрия. Ряд ферритов при добавлении скандия приобретают уникальные магнитные свойства. На основе скандий-гадолиниевого граната (типа $Gd_3Sc_2La_3O_{12}$) создаются мощные лазеры, скандиониобат и танталат свинца (Pb_2ScNbO_6, Pb_2ScTaO_6) обладают сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими свойствами соответственно. Обращают на себя всё больше внимания и оксидные высокотемпературные сверхпроводники со структурой перовскита системы $BaO – Sc_2O_3 – CuO$ [1-3]. Однако расширение областей применения скандия тесно связано с наличием высококачественного сырья и внедренной экономичной технологии его получения.

Источником скандия могут быть шламовые отходы глиноземного производства. В ежегодно перерабатываемых в мире бокситах (220 млн.т/год) содержится около 10 тыс. тонн скандия, а на каждом уральском алюминиевом заводе (ОАО «УАЗ-СУАЛ», ОАО «БАЗ-СУАЛ») со шламом выбрасывается до 150 т скандия ежегодно [3].

Разрабатываемая в ИХТТ УрО РАН технология извлечения скандия заключается в обработке пульпы шлама содовым раствором, получаемым путём барботажа отходящими газами печей глиноземного цеха (рисунок 1) [4]. В результате в раствор переходит та часть соединений скандия, которая в процессе автоклавной обработки боксита щелочным оборотным раствором при температуре ~240°С была извлечена, а затем адсорбировалась на развитой поверхности шламового остатка, вероятно, в виде соединений $M_x[Sc(OH)_6]$ (где M_x=Ca,Fe,Al,Ti) [2]. Содержание скандия в алюминатном растворе (Na_2O~240, Al_2O_3~120 г/дм^3) на уровне следов ($n\cdot10^{-5}$). Следовательно, скандий практически полностью из боксита переходит в шлам. В содощелочном растворе, получаемом после обработки шлама содовым раствором, достигается содержание скандия (20-50 г/м^3) на два порядка выше, чем в растворах подземного выщелачивания (ПВ) урановых руд [5]. В дальнейшем богатый по скандию содовый раствор подвергается двухстадийному гидролизу за счет подщелачивания пульпы.

На первой стадии «мягкого» гидролиза удаляется основная взвесь, прошедшая через фильтр и выпавшие в основном гидроксиды титана, железа, кремния, кальция. Вторая стадия гидролиза проводится при более «жестких» условиях и приводит к выпадению первого скандиевого концентрата, содержащего более 2,0 мас. % Sc_2O_3, а также циркоций, титан, железо и др.



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема содощелочного получения скандиевого концентрата и далее оксида скандия 99% из красного шлама

Дальнейшая переработка предлагается с использованием сернокислых растворов. Для этого было исследовано поведение и взаимное влияние основных элементов шлама в сернокислых растворах – алюминия и железа, а также скандия [6]. Было выявлено понижение растворимости с ростом содержания серной кислоты и взаимное высаливание компонентов. Введение $FeSO_4$ в трехкомпонентную систему $Sc_2(SO_4)_3$–H_2SO_4–H_2O понижает растворимость сульфата скандия в интервале 39-58 мас.% H_2SO_4. Дальнейшее повышение содержания железа (II) оказывает еще больший эффект высаливания, что более отчетливо проявляется в значительном понижении растворимости скандиевой компоненты при 38-60 мас.% H_2SO_4. Основными примесными элементами полученного сернокислого раствора вскрытия бедного концентрата являются Ti, Zr, Fe, Ca, Al. Но очевидно, что в условиях растворения (10% растворе серной кислоты) их присутствие не оказывает высаливающего действия на скандий, а величины растворимости этих элементов не достигают своих предельных значений.

Кроме того, было предложено в качестве высаливающего агента использовать дополнительное введение неорганических ионов, образующих вокруг отрицательно (или положительно) заряженного ядра «шубу» противоионов. Образующийся при этом диффузный слой притягивает молекулы растворителя (воды), понижая растворимость других элементов. В качестве высаливателей были использованы NH_4Cl, NaCl, KCl и LiCl в широком кислотном интервале 350-710 г/дм^3 H_2SO_4. В результате исследований было обнаружено, что при увеличении кислотности раствора до 600 г/дм^3 H_2SO_4 достигается предел насыщения по растворимости скандия, а введение реагента-осадителя, содержащего одновременно ионы Cl^- и NH^{4+}, приводит к более полному осаждению скандия с одновременным отделением от многих примесей

С целью дальнейшей очистки концентратов скандия, а также упрощения технологии его извлечения из сернокислотного раствора были проведены исследования с экстрагентами. Сернокислотные растворы, получаемые после растворения сульфатных осадков скандия при высаливании, для получения более чистых соединений скандия подвергались экстракции Д2ЭГФК или смесью Д2ЭГФК+ТБФ в керосине. В последнем варианте экстракцией из сильно сернокислотных растворов с pH 0,4-0,8 при температуре 40ºС и соотношении вода / орг. фаза = 5:1, удалось отделить железо, цирконий и титан.

Скандий такой смесью в этих условиях экстрагируется более чем на 95%. Для экстракции ионов скандия и РЗМ использовались микрокапсулы, содержащие фосфорорганические соединения и их смеси с краун-эфиром. Инкапсулируемое вещество удерживается в «порах» материала физическими силами в виде полимолекулярного адсорбированного слоя [7]. Высаливающее действие при экстракции скандия ТБФ для хлоридов располагается в ряд Li>Mg>Ca. Реэкстракция скандия из ТБФ проводится водой или растворами кислот с концентрацией не выше 4Н. С повышением кислотности раствора экстракция скандия сначала уменьшается, а затем при экстракции из сильнокислых сред снова возрастает, т.к. меняется механизм экстракции.

Последующая реэкстракция и осаждение оксалатов или гидроксидов/фторидов скандия позволили получить конечный продукт после прокаливания при температуре 1000ºС с содержанием основного вещества 99,9% (ОС 999, по сумме примесей). Содержание некоторых из 70 определенных элементов (мас. %) в сотых долях – 0,02 Ca; 0,01 Mg и 0,03 Fe; в тысячных – 0,001 Al; 0,002 Na; 0,001 Zr; 0,003 Ti; 0,002 Cr; 0,001 Yb и 0,001 Pb; радиоактивных – 0,00007 Th и 0,000004 U. Такой продукт пригоден для получения лигатур и некоторых других сплавов, получаемых, например, по технологии ИХТТ (Патенты РФ №№ 2361941, 2421537, 2124574).

Следует отметить, что было создано опытно-промышленное производство для отработки оборудования и технологии с извлечением технического оксида или фторида скандия из красного шлама глиноземного производства. В результате большая часть технологических этапов была проверена в полупромышленных условиях на заводском оборудовании.

Возрастающие потребности в оксиде скандия для твердо-оксидных электролитов, ведущих мировых компаний оцениваются в миллионы тонн в год. Разработкой и применение легированных скандием легкие сплавов и композиционных материалов, которые являются перспективными материалами для авиакосмической промышленности, интересуются как зарубежные, так и отечественные предприятия. Переработка красных шламов глиноземного производства открывает новые горизонты для создания материалов будущего. Поэтому возможность масштабного получения скандия по невысокой себестоимости наряду с высокой эффективностью применения его сплавов и соединений позволяет надеяться на активное продвижение технологических разработок в промышленность.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Уральского отделения РАН, проект № 15-11-3-20.

1. Литература

2. Комиссарова Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
3. Скачков В.М., Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: получение и применение // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. №3 (15). С. 32–37.
4. Сабирзянов Н.А.Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. / СабирзяновН.А., ЯценкоС.П. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 285 с.
5. Лысова И.С., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М., Яценко С.П. Переработка красных шламов глиноземного производства для решения экологических проблем. Сборник научных трудов, ЦНБ УрО РАН. – Екатеринбург: ООО «УИПЦ». С. 296–307.
6. Пягай И.Н., Яценко С.П., Скачков В.М. Опытно-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2011. №12. С.75–79.
7. Шаталов В.В.(ред.) // ВНИИХТ-50лет: юбилейный выпуск трудов. М.: ЦНИИатоминформ. 2001. – 448с.

8. Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Изучение фазовых равновесий в многокомпонентной системе $(Al,Sc)_2(SO_4)_3$–$FeSO_4$–H_2SO_4–H_2O при 25°С. // Омский научный вестник. №4(25). 2003. С.219 – 221.
9. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Новые микрокапсулированные экстрагенты на полимерной основе для извлечения рассеянных элементов // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т.76. №5. С.678 – 680.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ И УСТАЛОСТИ.

Нарыкова М.В.[1], Бетехтин В. И.[1], SklenickaV.[2], Колобов Ю.Р.[3], Кадомцев А.Г. [1], Амосова О.В.[1], Фаизова С.Н.[4]

[1]Россия,ФГБУН Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
[2]Czech Republic,Institute of Physics of Materials AS CR
[3]Россия, НОиИЦ " Наноструктурные материалы и нанотехнологии" БелГУ
[4]Россия,Уфимский государственный авиационно-технический университет
Maria.Narykova@mail.ioffe.ru

Исследование высокопрочных субмикрокристаллических (СМК) материалов является одним из актуальных направлений современного материаловедения [1-3]. Для получения таких материалов используют обычно различные способы интенсивных пластических деформаций (ИПД), то есть больших пластических деформаций в квазигидростатических условиях (равноканальное угловое прессование – РКУП, винтовая прокатка, сдвиг под давлением и т.д.). Наноструктурные материалы, полученные при ИПД являются по своей природе неравновесными, и поэтому проблема их механической и термической устойчивости приобретает большую актуальность как для фундаментальных исследований, так и в прикладном плане [4]. В связи с вышеуказанным важно выяснить, как влияет изменение при ИПД размера зерен и состояния их границ на механические свойства субмикрокристаллических металлов и сплавов при длительном нагружении (долговечность при растяжении в условиях ползучести и усталости).

В данной работе будут рассмотрены результаты исследования влияния дефектной структуры на характеристики длительной прочности полученного при ИПД субмикрокристаллического титана ВТ1-0 – металла, который в настоящее время имеет широкую сферу практического применения. Для испытаний в режиме усталости и растяжения использовались две партии титана (партия А и С), в которых суммарное содержание примесей (C, N, Fe, O, H, Al, Si) составляло 0,3wt %, однако в партии С углерода было в 2 раза больше, чем в партии А. Режим ИПД для обоих партий был одинаков - сочетание поперечно-винтовой и продольной прокаток [5].

В результате электронно-микроскопических исследований было установлено, что в партиях А и С сформировалось достаточно однородное субмикрокристаллическое состояние, средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры в партиях А и С практически одинаков и составляет 0,18±0,01 и 0,19±0,06 μm, соответственно. Тщательные, проведенные с большой статистикой измерения плотности образцов А и С показало следующее. Плотность образцов партии А составляет 4,5026±0,0007 g/cm^3, а партии С – 4,4930±0,0008 g/cm^3. Это свидетельствует о том, что степень «разрыхленности», определяемая, в том числе уровнем нанопористости, образцов партии С выше, чем партии А. Исследования, проведенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) на образцах двух партий титана, подвергнутых ИПД до и после воздействия на них высокого (1 GPa) гидростатического давления, показали, что в образцах титана образуются рассеивающие неоднородности размером в единицы-десятки

нанометров.

Анализ структурных и рентгеновских данных свидетельствует о том, что в качестве рассеивающих неоднородностей могут выступать две, разные по электронной плотности, фракции: карбиды и нанопоры. Под действием высокого давления параметры карбидов (их размеры и концентрация) практически не должны меняться, в то время как параметры нанопор, согласно [5-7], за счет их залечивания, уменьшаются. Из полученных данных следует, что в партии титана С концентрация как неметаллических включений типа карбидов, так и нанопор заметно больше, чем в партии А. Логично поэтому допустить, что рассеивающие неоднородности могут представлять комплексы из карбидов и примыкающие к ним нанопор.

Отметим, что ранее было показано, что размеры нанопор [5] и карбидов титана [8], которые образуются в ВТ1-0 после аналогичного режима винтовой и продольной прокатки, составляют ≈ 5 – 20 nm. Это согласуется с результатами данной работы. Более высокую концентрацию неоднородностей разной природы в партии С можно объяснить, очевидно, следующим. В партии С, как уже отмечалось, концентрация углерода заметно выше, чем в партии А, что может способствовать более высокой концентрации карбидов. В свою очередь более высокая концентрация карбидов и других неметаллических включений ведет к более интенсивному порообразованию в процессе винтовой и продольной прокаток. На повышенную концентрацию пор в партии С указывает и её большая «разрыхленность», то есть более низкая по сравнению с партией А плотность.

Перейдем к рассмотрению результатов испытаний на длительную прочность при циклическом нагружении обоих партий титана. Для определения предела выносливости исследуемых титановых сплавов были построены кривые усталости (кривые Веллера) в полулогарифмических координатах (рис.1). Предел ограниченной выносливости ($\sigma_{о.в.}$) при 10^7 циклов определяли по кривой, уравнение которой подбиралось методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам. В результате установлено, что величина предела выносливости для исследуемых состояний титана партий А и С равна (252±0,3) и (214±12) MPa, соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что длительная прочность титана партии А заметно (на 15%) выше, чем в партии С.

Учитывая, что обе партии титана получены по одинаковому режиму ИПД и имеют практически одинаковую структуру, обнаруженное различие длительных характеристик прочности обусловлено, очевидно, особенностями их дефектной структуры - нанопористостью и наличием неметаллических дисперсных включений типа карбидов.

Известно, что усталостные характеристики особенно чувствительны к микроскопическим концентраторам напряжений, сформировавшимся в процессе ИПД [9] (в нашем случае – винтовой и продольной прокатке). В качестве таких концентраторов в образцах титана могут выступать нанопоры, количество которых в образцах партии С больше, чем в партии А. Это, вероятно, и ведет к более низкому пределу выносливости у образцов этой партии.

Рассмотрим данные о влиянии на длительную прочность дефектной структуры субмикрокристаллического Ti (ВТ1-0, содержание примесей 0,3 wt%) полученного при другом виде ИПД – РКУП. РКУП проводилось по маршруту B_C (с циклическим поворотом вокруг оси на 90° после каждого цикла) и углом пересечения каналов ϕ=120° при 673 К [10].

Для изучения влияния РКУП на дефектную структуру Ti проводились электронномикроскопические исследования с использованием обратного электронного рассеяния, что позволило получить предварительные данные о размере зерен и их распределениях по разориентациям. Степень «разрыхленности» титана после разного числа проходов при РКУП определялась, как уже отмечалось, измерением плотности, а параметры пустотных образований (нанопор) методом МРР.

Для оценки долговечности (времени от момента нагружения до разрыва) образцы испытывались при растяжении в условиях ползучести при 673 К. Длина однородно

деформированной части образцов была ≈15 mm, а площадь их поперечного сечения (3×2) mm^2. На рис.2 показаны полученные при разном числе проходов кривые ползучести образцов титана до и после РКУП. Видно, что после РКУП долговечность титана заметно уменьшается. Так после двух проходов долговечность меняется с 170 до 75 часов, а после восьми - до 30 часов. При этом величины предразрывной деформации практически не зависят от числа проходов.

Электронно-микроскопические исследования показали, что РКУП ведет к уменьшению размера зерен и увеличению доли большеугловых (>15°) границ. Так размер зерен после 8 проходов уменьшается с 12,1 до 0,75 μm, а доля большеугловых границ растет до 57%.

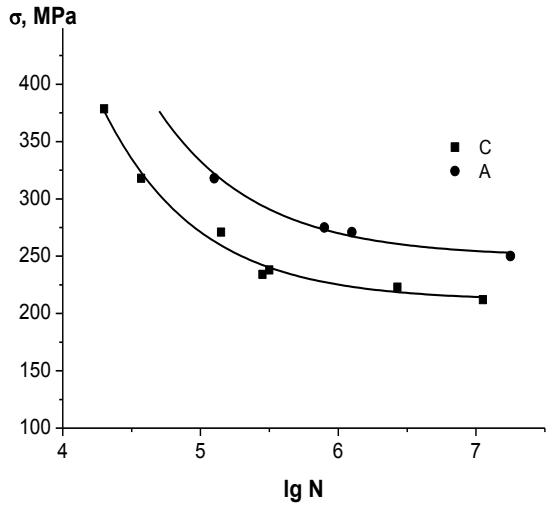


Рис.1. Кривые усталости (кривые Веллера) в полулогарифмических координатах для титана,партии А и С.

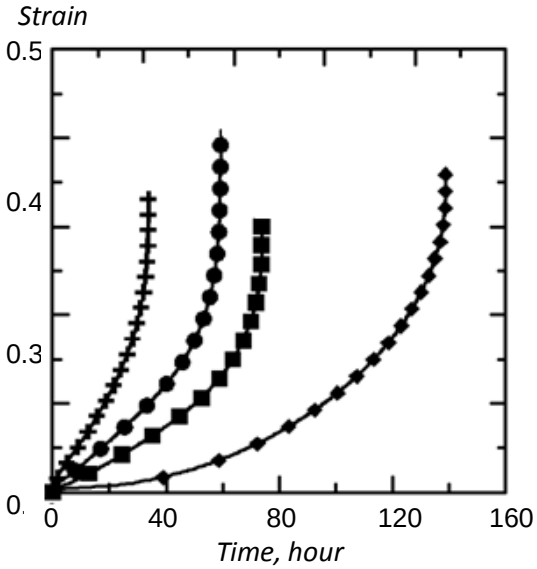


Рис. 2. Кривые ползучести титана в исходномсостоянии (1), после 2 (2), 4 (3) и 8(4) проходовпри РКУП.

Плотность титана в исходном состоянии и после 2, 4 и 8 проходов оказалась соответственно (4,5127±0,0003), (4,5117±0,0005), (4,5060±0,0006), (4,5100±0,0005) g/cm^3. Таким образом, имеется тенденция к росту «разрыхления» титана по мере увеличения ИПД. Данные МРР показали также небольшое повышение при увеличении числа проходов концентрации нанопор размером ≈15nm.

С учетом этих и полученных ранее [5-7, 11] результатов структурных исследований можно дать следующее объяснение рассмотренным выше данным о влиянии РКУП на длительные характеристики прочности. Негативное влияние на долговечность субмикрокристаллических металлов и сплавов оказывают образующиеся в процессе больших пластических деформации нанопоры и неравновесные большеугловые границы зерен - источники высоких внутренних напряжений. При этом доля большеугловых границ и уровень нанопористости особенно резко увеличиваются при переходе от одного к четырем проходам РКУП. Именно эти структурные дефекты и становятся, очевидно, зародышевыми «очагами» развития разрушения при длительном нагружении в условиях ползучести или усталости. Раздельно вклад влияния на долговечность нанопористости и большеугловых границ, которые сформировались в процессе РКУП, рассмотрен и проанализирован в [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-12-30010) и гранта РФФИ (проект 09-02-00596 а).

Литература

1. Сегал М., Резник В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. Т.1. С.115-122.
2. Валиев Р.З., Александров Г.В. Наноструктурные металлы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос,- 2000. 272с.
3. Андреевский Р.А., Глезер А.М. // УФН. 2009. Т.179. №4. С.337-358.
4. Андриевский Р.А. // Успех химии. 2014.- Т.83(4).- С. 365-373.
5. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Нарыкова М.В.и др.// ЖТФ. 2011. Т.81. В.11. С. 58-62.
6. БетехтинВ.И., КадомцевА.Г., SklenickaV., Saxl I.// ФТТ. 2007. Т.49. В.10. С.1787-1790.
7. БетехтинВ.И., SklenickaV., Кадомцев А.Г. и др. // ФТТ. 2010. Т.52. В.8. С.1517-1523.
8. Иванов М.Б., Манохин С.С., Нечаенко Д.А., Колобов Ю.Р. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 7. С. 19-25.
9. Виноградов А.Ю., Хасимото С. // Металлы. 2004. №1. С.51- 62.
10. Бетехтин В.И., DvorakJ., Кадомцев А. Г. и др.// Письма в ЖТФ. 2015. Т.41(2). С.58-63.
11. DvorakJ., SklenickaV., BetekhtinV.I. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 584.1. P. 103-113.

ГЕКСАБОРИДЫ МЕТАЛЛОВ II-III ГРУПП: СИНТЕЗ И СОЗДАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Орданьян С.С.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), dnesmelov@yandex.ru, ceramic-department@yandex.ru

Термоэмиссионно-активные материалы на основе гексаборидов лантаноидов в настоящее время применяются в катодах-компенсаторах стационарных плазменных двигателей космических аппаратов (СПД) [1-3]. Растущие требования к мощности СПД вынуждают искать пути улучшения характеристик катодного материала: повышения плотности эмиссионного тока, снижения работы выхода электронов, снижения рабочей температуры, уменьшения скорости испарения, повышения термостойкости и т.д.

Одним из актуальных направлений разработки катодных материалов с улучшенными характеристиками является создание композиционных материалов на основе эвтектических квазибинарных и квазитройных систем с участием гексаборидов металлов II-III групп периодической системы: $Me'B_6$-$Me''B_2$, $Me'B_6$-SiC, $Me'B_6$-W_2B_5, $Me'B_6$-$Me''B_2$-SiC, $Me'B_6$-$Me''B_2$-W_2B_5, где Me' – La, Ce, Gd, Nd, Y, Ca; Me'' – V, Zr, Ti, Hf, Ta, Nb, W. Известно, что эвтектические композиции позволяют получать более низкие значения работы выхода и более высокую плотность тока, чем катоды из однофазного LaB_6, обладая при этом более высокой прочностью и термостойкостью [4,5].

Важный этап создания композиционного катодного материала – выбор метода синтеза $Me'B_6$. В последнее время разработаны методы, позволяющие получать субмикронные порошки $Me'B_6$ при относительно низких температурах (<1200 ºС): электролитический, механосинтез, СВС-синтез и др. Получаемый с их помощью $Me'B_6$ содержит большое количество примесей, что вынуждает применять последующую химическую обработку порошка. Более высокотемпературные (1500-1700 ºС) методы боротермического, боро-карботермического восстановления оксидов, а также восстановления оксидов карбидом бора не позволяют сохранить субмикронный диапазон размеров частиц, однако их преимуществом является отсутствие необходимости разделения продуктов реакции, поскольку оксиды бора и углерода удаляются в газовой фазе:

$2La_2O_3 + 30B = 4LaB_6 + 3B_2O_2\uparrow$ (1)

$La_2O_3 + 12B + 3C = 2LaB_6 + 3CO\uparrow$ (2)

$La_2O_3 + 3B_4C = 2LaB_6 + 3CO\uparrow$ (3)

По рекациям (1) - (3) нами синтезированы гексабориды лантана, церия и кальция. По результатам рентгенофазового анализа (ShimadzuXRD 7000), количественного элементного анализа методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (IncaWaveOxfordInstruments) и лазерного анализа дисперсности частиц (MalvernMastersizer 3000) сделан вывод о соответствии синтезированных фаз стехиометрическим гексаборидам LaB_6 (86 ат. % B), CeB_6 (86 ат. % B) и CaB_6 (83 ат. % B). Общее содержание примесей составило не более 2 масс. %. Средний размер частиц находился в пределах $2 < d_{50} < 10$ мкм (по объёму). Полученные с помощью РЭМ микрофотографии и спектры рентгеновской дифракции приведены на рисунке 1 (а) и (б). По результатам синтезов с различным соотношением исходных компонентов и температуры изотермической выдержки разработана технология и создана опытная установка для синтеза гексаборида лантана.

При подготовке порошковой композиции в системах Me'B_6-Me"B_2 или Me'B_6-Me"B_2-SiC важно обеспечивать высокую степень гомогенизации компонентов, что не всегда удаётся осуществить механическим перемешиванием порошков индивидуальных соединений. Учитывая возможности получения гомогенизированной смеси фаз с ограниченным ростом размера кристаллитов, особенный интерес представляет совместный синтез фаз, входящих в состав композиционного материала. Например, процесс совместного синтеза LaB_6 и ZrB_2 можно представить в виде следующих схем:

$La_2O_3 + ZrO_2 + B = LaB_6 + ZrB_2 + B_2O_2\uparrow$ (3)

$La_2O_3 + ZrO_2 + B + C = 2LaB_6 + ZrB_2 + 3CO\uparrow$ (4)

«Конкурентный» совместный синтез боридов способствует ограничению роста зёрен и позволяет сократить число технологических операций (исключается операция смешения синтезированных раздельно компонентов).

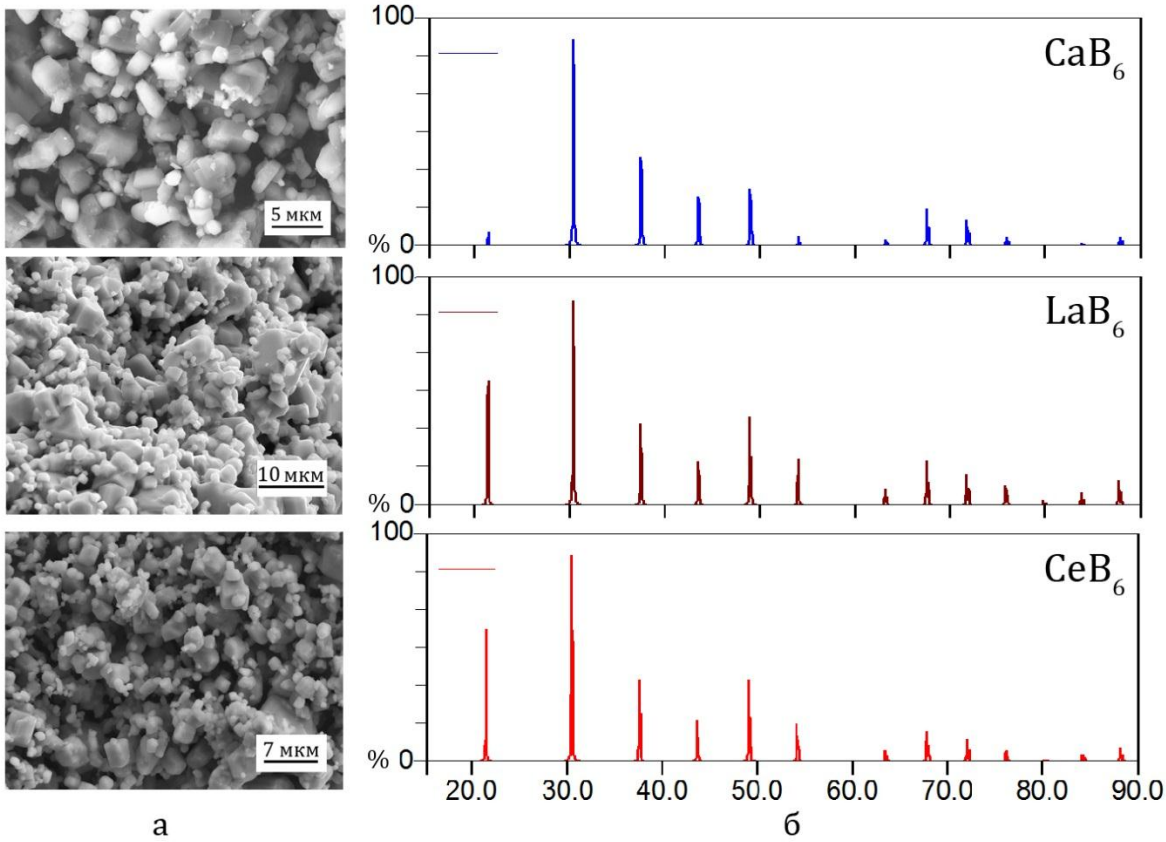


Рис. 1. Микрофотографии (а) и спектры рентгеновской дифракции (б) синтезированных порошков гексаборидов

С использованием синтезированных порошков была проведена экспериментально-аналитическая оценка строения указанных выше квазибинарных и квазитройных систем, которая показала, что системы описываются диаграммами состояния эвтектического типа с незначительной взаимной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии [6-9]. При этом снижение температуры появления жидкой фазы в системе по сравнению с температурой плавления соответствующего гексаборида ($\Delta T = T_{плMeB6}-T_{эвт}$) составляет до 800 °С, что позволяет не только снижать температуру горячего прессования термокатодов, но и реализовывать метод свободного спекания без приложения внешнего давления, а также осуществлять получение направленно закристаллизованных эвтектик. Спечённая керамика на основе гетерофазных эвтектических систем характеризуется существенно меньшей хрупкостью, повышенной трещиностойкостью по сравнению с однофазными материалами, что определяется ограничением роста зёрен при спекании. Поскольку объёмное содержание каждой из фаз достаточно велико, создаются условия для взаимной блокировки частиц одной фазы (А) частицами другой (В) и разобщения одноимённых контактов А-А и В-В, что препятствует росту зёрен отдельных фаз в процессе спекания. Нами экспериментально установлена зависимость роста зёрен в процессе спекания систем LaB_6-TiB_2, LaB_6-W_2B_5 и LaB_6-TiB_2-LaB_6 (рисунок 2).

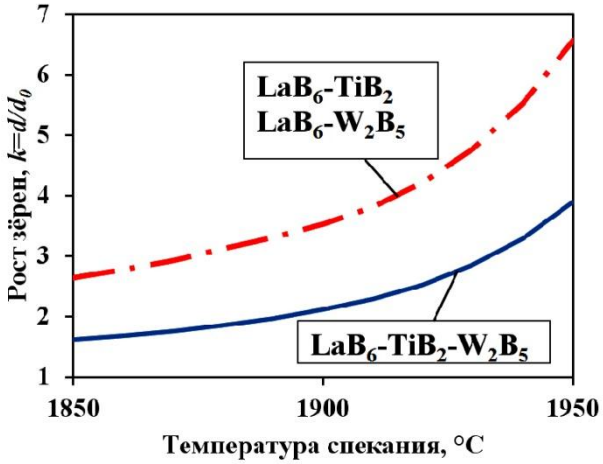


Рис. 2. Зависимость роста зёрен при спекании систем LaB_6-TiB_2, LaB_6-W_2B_5 и LaB_6-TiB_2-LaB_6 от температуры и количества компонентов в системе.

Определённый интерес представляют системы, компоненты которых имеют существенно отличающийся уровень электросопротивления. Изменяя объёмную концентрацию компонентов в таких системах, можно регулировать электропроводность гетерофазного материала. Отметим, что SiC и B_4C, в отличие от LaB_6, имеющего металлический характер проводимости, являются полупроводниками. Электропроводность карбидов кремния и бора (10^{-2} - 10 $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$ при 293 К), несмотря на её возрастание при повышении температуры, а также сильную зависимость от природы и концентрации примесей, пренебрежимо мала по сравнению с аналогичной характеристикой LaB_6 (для горячепрессованного гексаборида с остаточной пористостью ~0% $\sigma_{293К}=1{,}5\cdot10^{7}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$). Это, в частности, позволяет создавать прямонакальные катоды.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 14-03-31529 мол_а).

Литература

1. Taran A. et al. Review of LaB6, Re-W Dispenser, and BaHfO3-W Cathode Development //Electron Devices, IEEE Transactions on. – 2009. – Т. 56. – №. 5. – С. 812-817.
2. Goebel D. M., Chu E. High-Current Lanthanum Hexaboride Hollow Cathode for High-Power Hall Thrusters //Journal of Propulsion and Power. – 2013. – Т. 30. – №. 1. – С. 35-40.
3. Гусев Ю. Г., Пильников А. В. Роль и место электроракетных двигателей в Российской космической программе //Электронный журнал «Труды МАИ». – 2012. – №. 60.
4. Taran A. et al. Thermionic emission of LaB6–ZrB2 quasi binary eutectic alloy with different ZrB2 fibers orientation //Functional materials. – 2013. – Т. 20. – №. 4. – С. 485.
5. Ordanyan S. S. et al. Nonoxide High-Melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions //Advances in Science and Technology. – 2014. – Т. 89. – С. 47-56.
6. Несмелов Д.Д., Удалов Ю.П., Орданьян С.С. О строении системы LaB6-B4C-W2B5// Огнеупоры и техническая керамика. - 2009. - №9. - С. 7-9.
7. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В. Система SiC-W2B5-LaB6//Огнеупоры и техническая керамика. - 2009. - №10. - С. 54-56.
8. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В., Удалов Ю.П. О строении системы SiC-B4C-GdB6// Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №4-5. – С.13-16.
9. Несмелов Д.Д., Турцова А.И, Фёдоров Е.В., Орданьян С.С. Политермический разрез SiC-CaB6 системы B-C-Si-Ca//Огнеупоры и техническая керамика. - 2014. - №11-12. - С.1-6.

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Огурцов К.А., Кескинова М.В., Туркин И.А., Сычев М.М.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ogurtsov@front.ru

В настоящее время активно развивается светодиодное освещение, из-за возможного применения во многих областях, таких как устройства показателей, подсветки, автомобильных фар, и общего освещения. Поэтому актуальной задачей является синтез люминофоров с улучшенными характеристиками. На сегодняшний день наиболее распространенным люминофором для белых светодиодов является алюмоиттриевый гранат, легированный церием. Однако значительный интерес представляют силикатные и хлорсиликатные люминофоры. Они превосходят алюмоиттриевый гранат по таким качествам, как стабильность, термостабильность и долговечность [1].

Естьдва основных подходадля созданиябелого светас помощьюсветодиодов.Одним из них являетсясочетаниесветатрехосновных цветов(красный, зеленыйи синий), испускаемых из разныхсветодиодных чипов. Другой способ, это преобразование излучениясинегоилиультрафиолетовогосветодиода в болеедлинноволновый светс помощью конвертирующего люминофора[2].

В случае активации основания люминофора Eu^{2+} во время синтеза методом твердо фазовых реакций необходимо создание и поддержание восстановительной атмосферы. Существуютразныеметоды синтезасиликатныхи хлор-силикатных люминофоров, в частностисинтезв атмосфереводорода[3,4,5] и подслоемугля[6,7]. Однако эти методы довольно энергозатратны и в некоторой степени сложны в реализации. Поэтому необходимо искать более дешевые, простые и экологичные методы синтеза. В качестве такого синтеза может выступить микроволновый синтез порошков люминофора, который имеет ряд преимуществ: сокращение времени реакции, узкое распределение частиц по размерам и высокая чистота процесса.

В частности,микроволновыйсинтез былприменен в[8] для полученияkрасноголюминесцентногопорошка люминофора $Sr_3Al_2O_6:Eu^{2+}$, приготовленныйзоль-гельспособом. Показано, что данный способ можетбытьвыгодным вплануулучшенныхусловий обработкии дает узкое распределениеполучаемыхразмеров частиц.

В нашей работе мы синтезировали хлорсиликатный люминофор, активированный европием, одинакового состава тремя различными способами: под слоем угля, в среде водорода и в микроволновой печи.

В качестве исходных продуктов мы использовали мелкодисперсные порошки SiO_2, $Ca(OH)_2$, $SrCl_2{\cdot}6H_2O$ и Eu_2O_3. Реагенты перед смешением были измельчены в агатовой ступке и просеяны на вибростенде через сито с размером ячеек – 71 мкм. Смесь тщательно перемешивали в течение 3 часов в стеклянных емкостях. Затем в случае синтеза под слоем угля смесь была помещена в корундовый тигель, накрыта углеграфитовой тканью и до верху заполнена углем, после чего закрывалась верхней крышкой. Синтез проводили при температуре 1030°C в течение 5 часов.

Синтез в атмосфере водорода проводился в корундовых лодочках в газовой среде H_2:N_2 (5% H_2) при различных температурах и времени выдержки.

Кроме того, был проведен синтез хлорсиликатных люминофоров в микроволновой печи при частоте 2,45 ГГц в течение 5 и 25 минут (рисунок 1).

Яркости свечения образцов измерялись с помощью яркомера IL 1700. Возбуждение люминофоров производилось лампой ультрафиолетового излучения. Спектральные характеристики синтезированных люминофоров измерялись при помощи спектрофлуориметра AvaSpec-3648.

Спектры возбуждения измерялись на спектрофлюориметре LS50BPerkinElmer (UK) в

диапазоне 200…500 нм с шагом 2 нм.

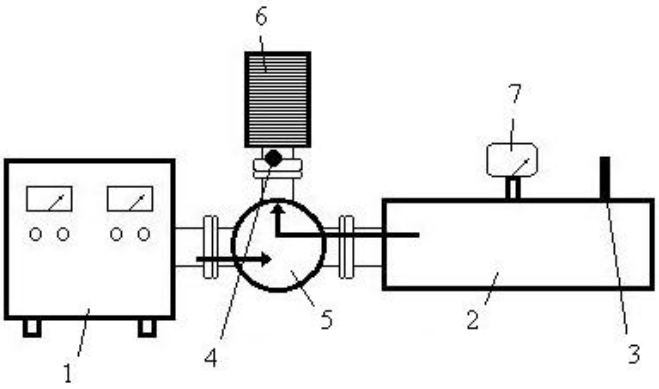


Рис. 1. Схема СВЧ установки: 1 – Блок питания и магнетрон, 2 – СВЧ камера, 3 – Датчик подводимой СВЧ энергии, 4 – Датчик отраженной СВЧ энергии, 5 – Циркулятор, 6 – Нагрузка, 7 – Термопара, оптический радиометр.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3. Управление аппаратом, вывод и первичная обработка спектра проводились с помощью программы «DIFWIN1». Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDDPDF.

Согласно анализу рентгенограмм образцы, синтезированные в атмосфере водорода и в микроволновой печи, содержат следующие фазы: $(Ca_{0.47},Sr_{0.48},Eu_{0.05})_{7/6}SiO_3Cl_{2/6}$,$Sr_2SiO_4$, легированный Eu^{2+}, $SrCl_2$ $2H_2O$ – избыток флюса (нелюминесцирующая фаза).

В случае синтеза в микроволновой печи на рентгенограмме наблюдаются максимумы со сравнительно низкой относительной интенсивностью, из чего можно сделать вывод, что образец микрокристаллический с низким классом симметрии.

Образцы, синтезированные под слоем угля показали наименьшую яркость люминесценции. Яркость была настолько мала, что измерить спектральные характеристики не удалось. При изучении спектральных характеристик остальных образцов было установлено, что максимум излучения образцов, синтезированных в микроволновой печи, совпадает с максимумом люминофоров, полученных в атмосфере N_2:H_2 (5%) и равен 580 нм, рисунок 2.

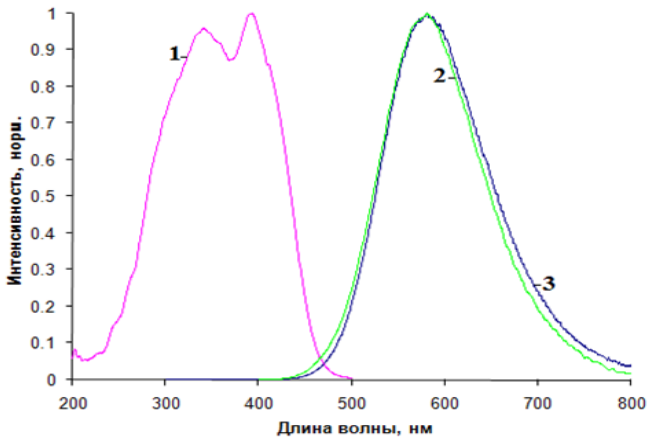


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции образцов, синтезированных в атмосфере N_2:H_2: 1 – спектр возбуждения ($\lambda_{люм.}$ = 580 нм) , 2 – спектр люминесценции ($\lambda_{возб.}$ = 350 нм) 3 - спектр люминесценции ($\lambda_{возб.}$ = 400 нм).

Люминофоры, синтезированные в СВЧ печи, имеют единственный пик возбуждения, в отличие от материалов, полученных в атмосфере N_2:H_2 (5%) (2 полосы в спектре с

максимумами – 350 и 400 нм).

Основные характеристики полученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Сравнительные характеристики синтезированных люминофоров

Характеристики	Муфель, N_2:H_2 (5%).	СВЧ, CO
Размер частиц, мкм	1 - 10	1 -5
Пик возбуждения, нм	350, 400	350
Пик излучения, нм	580	580
Яркость, кд/м^2	452	565

Люминофоры, полученные в результате синтеза в муфельной печи в атмосфере N_2:H_2 (5%) светят холодным белым светом при облучении ультрафиолетовой лампой. Тогда как образцы, синтезированные в атмосфере CO, отличаются теплым белым свечением.

Таким образом, был проведен синтез хлор-силикатных люминофоров тремя способами. Показано, что наряду с распространённым синтезом в муфельной печи (в восстановительной атмосфере H_2 или CO) также возможен синтез в микроволновой печи. Яркостные и спектральные характеристики синтезированных люминофоров соответствуют требованиям, необходимым для применения в белых светодиодах.

Микроволновый синтез является перспективным способом для получения хлорсиликатных люминофоров, так как удается существенно снизить температуру и время синтеза, то есть снизить энергетические затраты и улучшить экологичность процесса.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ14-07-00277 и Минобрнауки РФ (соглашение 14.574.21.0002, уникальный идентификатор RFMEFI57414X0002).

Литература

1. Nguyen, H. Identification of The Two Luminescence Sites of $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ and $(Sr,Ba)2SiO_4:Eu^{2+}$ Phosphors/ H. Nguyen, I. Yeo, S. Mho// ECS Transactions. – 2010. – V. 28, № 3. - P. 167-173.
2. Q. Yanmin, Z. Xinbo, Y. Xiao, C. Yan, G. Hai, Photoluminescent properties of $Sr_2SiO_4:Eu^{3+}$ and $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method, Journal of rare earths, 27 (2009) 323-326.
3. Y. Sasaki, H. Daicho, S. Auyagi, H. Sawa, US Patent 0.256.222 (2012).
4. T. Aitasalo, J. Holsa, T. Laamanen, Luminescence properties of Eu^{2+} doped dibarium magnesium disilicate, $Ba_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$, Ceramics, 49 (2005) 58-62.
5. J.H. Lee, Y.J. Kim, Photoluminescent properties of Sr2SiO4:Eu2+ phosphors prepared by solid-state reaction method, Material Science and Engineering B, 146 (2008), 99-102.
6. J. Wang, G. Li, S. Tian, The composition, luminescence, and structure of $Sr_8[Si_4O_{12}]Cl_8$, Material Research Bulletin, 36 (2001) 2051-2057.
7. Z. Xia, J. Sun, T. Laamanen, Luminescence of Eu^{2+} in alkali earth chlorosilicate phosphor and their color-tunable properties, Optical Materials, 28 (2006) 524-529.
8. P. Zhang, L. Li, M. Xu, L. Liu, The new red luminescent $Sr_3Al_2O_6:Eu^{2+}$ phosphor powders synthesized via sol–gel route by microwave-assisted, Journal of Alloys and Compounds, 456 (2008), 216-219.

«ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ»

Пыхтин А.А.

Россия,

Московский Государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ) имени М.В.Ломоносова

Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

nanocntpolimer@gmail.com

Наноматериалы на основе полимеров и олигомеров, содержащие наночастицы, находят все большее применение. Наноразмерные свойства дисперсных частиц позволяют создавать полимерные материалы с ранее недостижимыми уникальными свойствами и открывают новые возможности для миниатюризации различных устройств.

Основной проблемой создания нанокомпозитов является равномерность распределения частиц наполнителя на наноуровне. Неравномерное распределение наполнителя приводит к образованию агломератов из исходных наночастиц, которые влияют на параметры дисперсно-наполненных композиционных материалов и их свойства [1]. Научный и практический интерес представляют композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) и углеродных нанонаполнителей (углеродные нанотрубки, фуллерены, астрелены и т.д.).Одним из главных преимуществ подобных наполнителей и одновременно главным свойством является избыточная поверхностная энергия. Благодаря этому частицы не значительных размеров способны оказать значительное влияние на формирование структуры композиционного материала и, как следствие, на его свойства[2,3]. Изменения свойств композитов связаны с образованием межфазных адсорбционных слоев, которые способны существенно повлиять на структуру матрицы [4,5].

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные нанотрубки (УНТ), плоские углеродные нанотрубки (ПУНТ), астралены типа «В» (производство НТЦ прикладных нанотехнологий Санкт- Петербург) и их дисперсии эпоксидном олигомере марки DER-330(DowChemicals). Полученный композиции отверждали триэтилентетрамином (ТЭТА, DowChemicals) при 20^{o}С в течение 24 часа и затем при 80^{o}С - 10 часов. Количество отвердителя было рассчитано из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Для наночастиц были определены технологические характеристики и проведены расчеты основных и обобщенных параметров структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и систем, а также их классификация по структурному принципу [6].

Изучали зависимости физико-механических свойств отвержденных композиций на основе DER-330 от содержания нанонаполнителя. Определение ударной вязкости проводилось по методике Шарпи (без надреза ГОСТ 4647-80). Определение модуля упругости и прочности при сжатии проводилось в соответствии с ГОСТ 4561-82. Результаты данных исследований представлены на рисунках 1-3.На рис. 1-3 видно, что введение любого из исследуемых нанонаполнителей повышает физико-механические характеристики композиционного материала. Максимум ударной вязкости, прочности и модуля упругости при сжатии достигается при введении 0,025 об.% ПУНТ (на 90, 45 и 100% соответственно). Максимум прочностных характеристик для композиций наполненных УНТ наблюдается при той же концентрации, но эффект менее значителен: ударная вязкость возрастает на 70%, а прочность и модуль упругости при сжатии на 35 и 75% соответственно. При введении Астраленов типа «В» максимум физико-механических показателей достигается при введении 0,1 об.% наполнителя. Ударная вязкость возрастает на 70%, прочность при сжатии на 45%, а модуль упругости при сжатии на 100%.

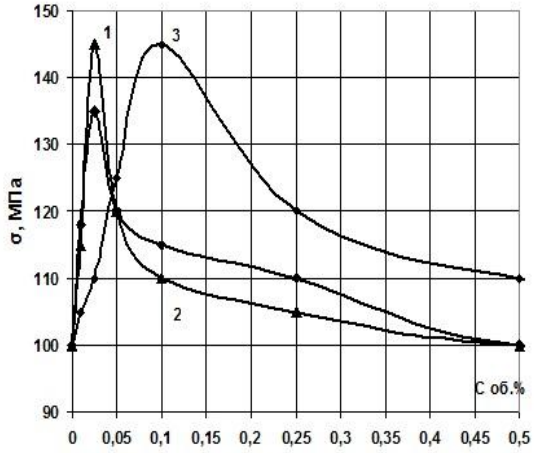


Рис.1. Зависимость прочности при сжатии от концентрации наполнителя:

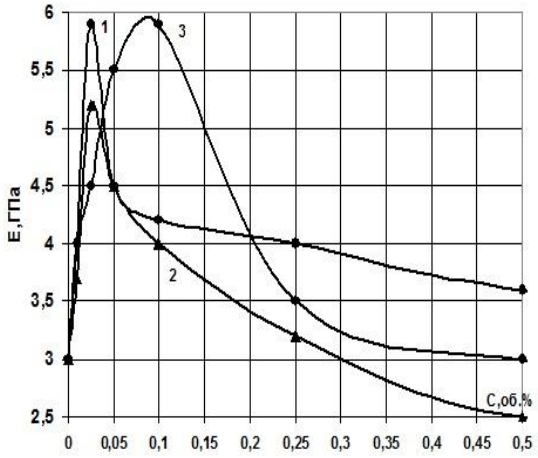


Рис.2. Зависимость модуля упругостипри сжатии от концентрации наполнителя:

1-ПМНТ + DER-330, 2- Астралены типа «В» + DER-330, 3- УНТ + DER-330

Вероятнее всего это связано с формой элементарных частиц нанонаполнителей. Чем больше форма частиц отличается от сферической и чем больше их поверхностная энергия, тем меньше их необходимо, для изменения структуры и физико-механических свойств композиционного материала.

Данная работа была выполнена в рамках госбюджетной темы № 1Б – 6 – 352 : «Фундаментальные основы получения новых наноносителей и материалов».

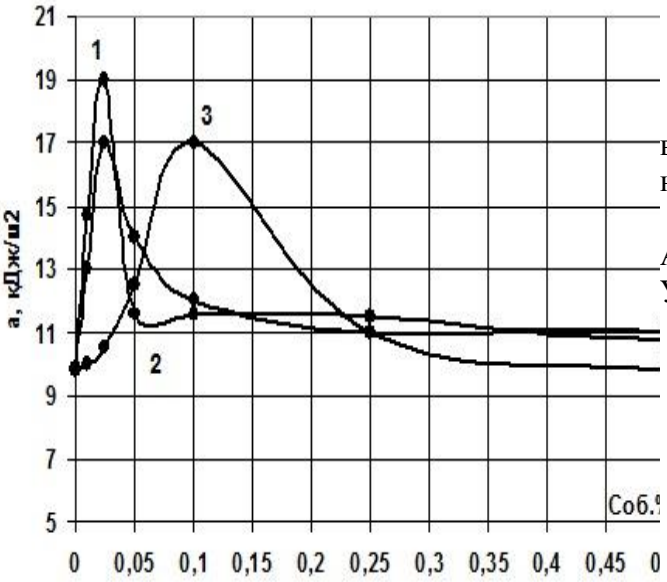


Рис.3. Зависимость ударной вязкости от концентрации наполнителя:

1-ПМНТ + DER-330, 2- Астралены типа «В» + DER-330, 3- УНТ + DER-330

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В, Трофимов А.Н., Золкина А.Ю., Андреева Т.И., Петров О.О. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Пластические массы. 2012. №6. С.7-13
2. Симонов – Емельянов И.Д. Принципы создания композиционных материалов / И.Д. Симонов – Емельянов, В.Н. Кулезнев. – М.: МИТХТ, 1987
3. Сборник аналитических и проблемных задач по курсу «Принципы создания ПКМ» Симонов-Емельянов И.Д., Кандырин Л.Б. Москва 1999. 85 с.

4. Липатов, Ю.С. Адсорбция полимеров / Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева. Киев: Наукова думка, 1972
5. Пыхтин А.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и композиций на основе эпоксидных олигомеров. Вестник
6. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технолгия. Под ред. акад. А. А. Берлина, М. Профессия, 2004 С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рожков А.В.[1,2], Пойлов В.З.[2]

[1] *Россия, ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов»*
[2] *Россия, Пермскийнациональныйисследовательскийполитехническийуниверситет*
Gena_luger@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ), вводимые в композиционные материалы, существенно повышают прочность композитов, благодаря чему в последнее время возрос интерес к работам, проводимым в этом направлении. Значительных успехов достигли работы по модификации с помощью УНТ полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных смол и эластомеров [1,2]. Композиционные материалы на основе углеродного волокна обладают высоким показателем прочности при наименьшей плотности материала [3]. Получение композиционных материалов, модифицированных УНТ может быть осуществлено двумя основными способами: 1) введение УНТ в структуру предшественника матрицы с достижением однородности распределения трубок в образуемой матрице; 2) введение УНТ в структуру наполнителя с равномерным распределением в пространстве между его частицами.

Конечные свойства получаемых композиционных материалов зависят от оптимального количества вводимых УНТ и равномерности их распределения в матрице [4]. Введение УНТ в смолы, предшественники полимеров, обычно осуществляется в количествах до 1 % масс., введение количеств свыше указанного сильно затруднено, так как значительно увеличивается вязкость смол вследствие высокой удельной поверхности УНТ (400 $м^2$/г и более).

В настоящей работе для получения углерод-углеродных композиционных материалов с волокнистыми наполнителями, модифицированных введением УНТ, рассматривается способ модификации синтеза УНТ на поверхности филаментов, посредством нанесения составов, обеспечивающих образование каталитических частиц (Ni-Co, Co, Ni-Cu сплавов).

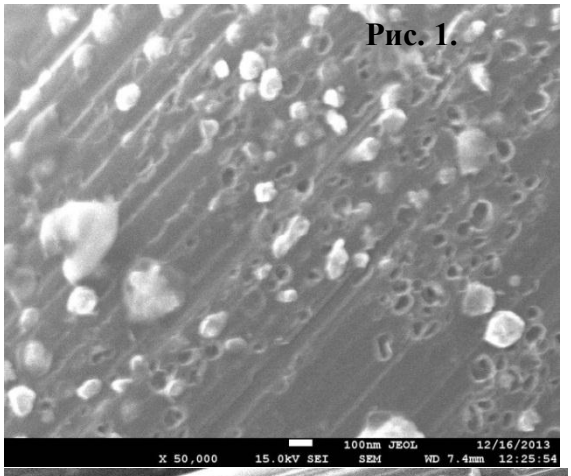
Для исследования использовали ряд каталитических составов, приведенных ниже в таблице, в которые добавлялась аминоуксусная кислота до получения стехиометрической смеси в качестве восстановителя.

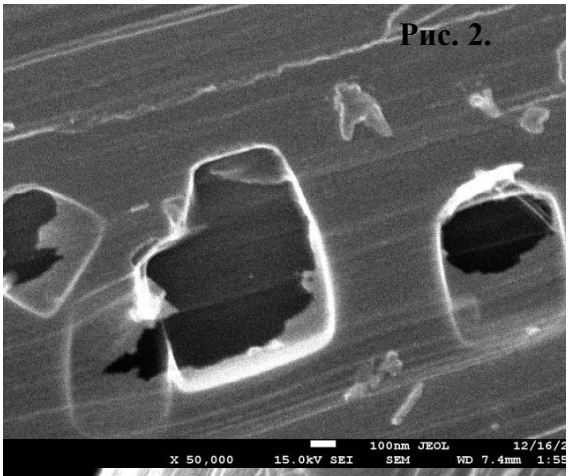
Таблица. Составы для получения катализаторов синтеза УНТ.

№п/п	Компоненты составов	Состав каталитических частиц
1	Никель (II) азотнокислый 6-водный, кобальт (II) азотнокислый 6-водный	Ni – Co
2	Никель (II) азотнокислый 6-водный, медь (II) азотнокислая 3-водная	Ni – Cu
3	Гексанитрокобальтат (III) натрия 0,5-водный	Co
4	Никель (II) муравьинокислый 6-водный, кобальт (II) муравьинокислый 6-водный	Ni – Co

Раствором вышеуказанных составов пропитывали отрезки углеродной нити УКН/5000 и высушивали при 80°С до постоянной массы. Сухие нити помещали в герметичный реактор, продуваемый аргоном и нагревали до 800°С с последующим охлаждением в инертной среде. Условия нагрева и скорость подачи инертного газа поддерживали постоянными для каждого эксперимента. Указанные составы при нанесении на инертный носитель (γ-Al_2O_3) и синтезе из среды природного газа (97 % об. метана) обеспечивали выход УНТ 450 – 550 % масс. из расчета на массу катализатора.

Поверхность филаментов нити после термообработки исследовали на полевом сканирующем электронном микроскопе марки JSM7500F фирмы «JEOL» (Япония). Изображение поверхности филаментов нитей, пропитанных составами 1, 2, 3, 4, после термообработки приведены на рисунках 1 - 4.





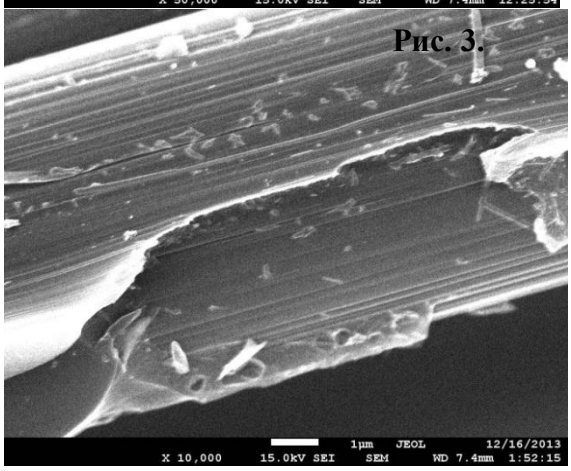




Рис.1 – 4. Состояние поверхности филаментов нитей, пропитанных составами 1, 2, 3, 4, после термообработки.

При исследовании нитей было обнаружено значительное эрозионное воздействие компонентов составов 2 и 3 на поверхность филаментов. Данный эффект может быть связан с высоким окислительным воздействием анионов NO_3^- и $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, которые присутствуют в составе соединений, независимо от наличия восстановителя и его количества.

Состав 1 приводит к микроповреждениям, которые так же снижают механическую прочность филаментов, а следовательно, и композиционных материалов, изготавливаемых из углеродных нитей и обработанных таким образом.

Наилучший результат был достигнут при использовании состава 4, где филаменты не были подвержены разрушению. Таким образом, данный состав наиболее предпочтителен для модификации и изготовления композиционных материалов.

Литература

1. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками. Успехи химии, 2011, т. 80, с.821-840.
2. Дьячкова Т.П. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона. Химические науки. Фундаментальные исследования, 2013, № 8, с. 1081-1086.
3. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь, 2009, 342 с.: илл., с. 148 – 175.
4. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 934-973.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Симоненко Н. П., Симоненко Е. П., Севастьянов В. Г., Кузнецов Н. Т.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, n_simonenko@mail.ru

Как известно, в настоящее время в широком спектре областей промышленности интенсивность развития существенно зависит от наличия современных материалов и технологий их изготовления. Зачастую требуемые материалы должны сочетать в себе как конструкционные, так и функциональные характеристики, что удаётся достичь при комбинации веществ с различными свойствами. При этом одним из методов, позволяющих получать не только нанопорошки оксидов и карбидов [1-7], а также и тонкие плёнки [8] и композиционные материалы с заданной структурой [9], является золь-гель технология. Использование в качестве гидролитически активных прекурсоров гетеролигандных координационных соединений $[M(O_2C_5H_7)_x(^iOC_5H_{11})_y]$ с варьируемой степенью экранирования центрального атома позволяет управлять кинетикой процессов их гидролиза и поликонденсации, что особенно сильно влияет на структуру получаемых композиционных материалов при инфильтрации их растворов через пористый каркас. Таким образом, целью данной работы было определить влияние кинетики процесса гелеобразования раствора прекурсоров на структуру получаемых высокотемпературных композитов.

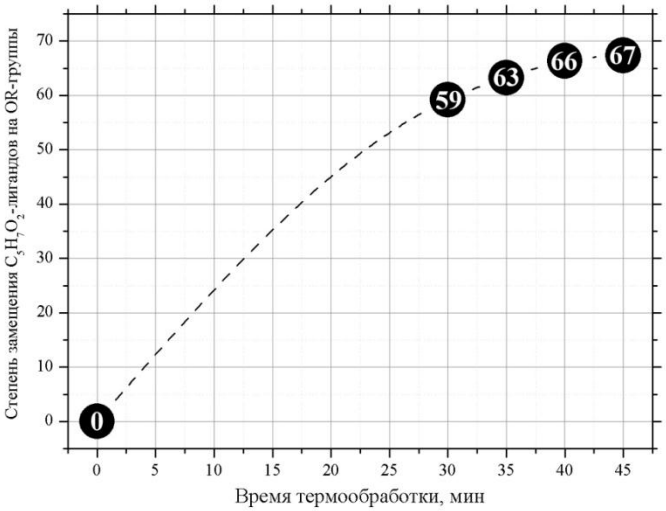


Рис. 1. Зависимость степени замещения $O_2C_5H_7$-лигандов на $^{i}OC_5H_{11}$-фрагменты от времени термообработки спиртового раствора ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия

На первом этапы был изучен процесс синтеза гетеролигандных прекурсоров состава $[M(O_2C_5H_7)_x(^{i}OC_5H_{11})_y]$ (где M = Hf^{4+}, Zr^{4+} и Y^{3+}). Для этого раствор ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия в изоамиловом спирте подвергался термообработке, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Данный процесс контролировался с помощью электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии, в результате чего было показано изменение состава координационной сферы при увеличении времени термообработки (Рис. 1). Далее с помощью ротационной вискозиметрии было установлено, что при инициировании гидролиза полученных гетеролигандных прекурсоров скорость гелеобразования их растворов растёт с увеличением доли $^{i}OC_5H_{11}$-фрагментов во внутренней сфере комплексов.

После изучения реологических свойств растворов прекурсоров был исследован процесс модификации пористых каркасов высокодисперсной оксидной матрицей. Так, пористый графитовый каркас подвергался циклической инфильтрации раствором алкоксоацетилацетонатов циркония и гафния в условиях медленного гелеобразования с последующей термообработкой в целях кристаллизации оксидной матрицы.

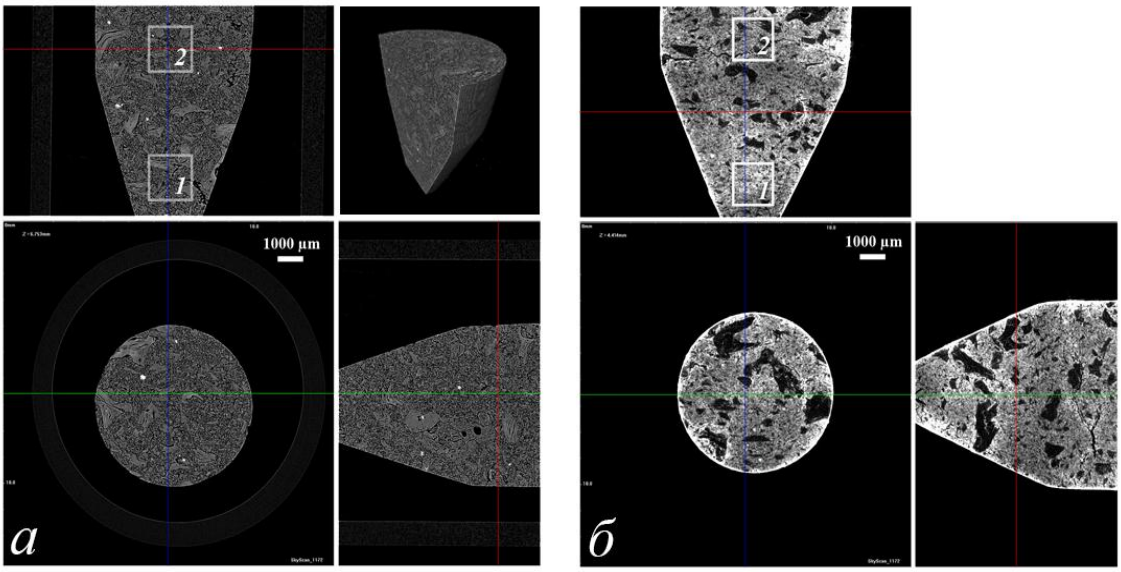


Рис. 2. Плоскостные рентгеновские срезы исходного графитового каркаса *(а)* и полученного на его основе композиционного материала $C/(ZrO_2\text{-}HfO_2\text{-}Y_2O_3)$ *(б)*

В результате анализа объёмной микроструктуры полученного композиционного материала C/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3) методом рентгеновской компьютерной микротомографии было показано, что высокодисперсная оксидная матрица распределилась по всему объёму каркаса за исключением областей с закрытой пористостью (Рис. 2).

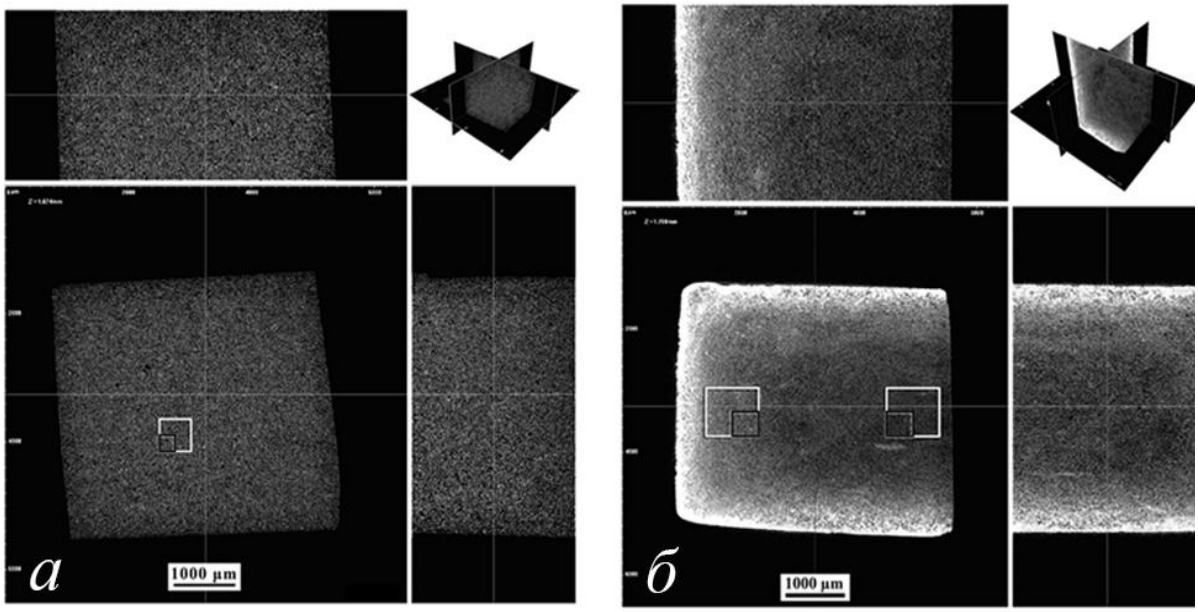


Рис. 3. Плоскостные рентгеновские срезы исходного SiC-каркаса *(а)* и полученного на его основе функционально-градиентного композиционного материала SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3) *(б)*

Аналогичным образом, но в условиях быстрого гелеобразования при гидролизе, была произведена циклическая инфильтрация раствора прекурсоров $[M(O_2C_5H_7)_x(^iOC_5H_{11})_y]$ (где M = Hf^{4+}, Zr^{4+} и Y^{3+}) через поровое пространство SiC-каркаса. При этом было установлено, что раствор не успевал заполнить весь объём каркаса до достижения большой вязкости, что привело к модификации оксидной матрицей только приповерхностного слоя с образованием функционально-градиентного композиционного материала SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3) (Рис. 3). Как в первом, так и во втором случае образование целевой (кубической) кристаллической структуры оксидной матрицы было подтверждено с помощью рентгенофазового анализа. Её защитное антиокислительное действие было показано методом синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа.

Таким образом, в результате проведённого исследования было показано, что структура высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов и, в частности, характер распределения высокодисперсной оксидной матрицы существенно зависит от кинетики процесса гидролиза и поликонденсации гетеролигандных прекурсоров $[M(O_2C_5H_7)_x(^iOC_5H_{11})_y]$ (где M = Hf^{4+}, Zr^{4+} и Y^{3+}) при заполнении их раствором пористого каркаса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ №14-03-31002_мол_а, №15-03-07568_а, №14-03-00983_а, №15-29-01213_офи_м, а также гранта Президента РФ №МК-4140.2015.3.

Литература

1. Севастьянов, В.Г. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония-гафния-иттрия с использованием золь-гель техники / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. - 2012. - Т. 57. - №3. - С. 355-361,

2. Симоненко, Е.П. Синтез высокодисперсного иттрийалюминиевого граната с использованием золь-гель техники / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. - 2012. - Т. 57. - №12. - С. 1619-1626,
3. Способ получения нанодисперсных оксидов металлов / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов // Патент РФ №2407705. 2010,
4. Симоненко, Е.П. Синтез нанокристаллического карбида кремния с использованием золь–гель метода / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.В. Дербенев, В.А. Николаев, Д.В. Гращенков, В.Г. Севастьянов, Е.Н. Каблов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. - 2013. - Т. 58. - №10. - С. 1279-1288,
5. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов // Патент РФ №2333888. 2008,
6. Севастьянов, В.Г. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. - 2011. - Т. 56. - №5. - С. 707-719,
7. Симоненко, Е.П. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала-циркония Ta_4ZrC_5 и тантала-гафния Ta_4HfC_5 через золь-гель технику / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. - 2011. - Т. 56. - №11. - С. 1763–1769,
8. Симоненко, Н.П. Получение тонких плёнок $8\%Y_2O_3$-$92\%ZrO_2$ (8YSZ) с применением золь-гель технологии / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. - 2015. - Т. 60. - №7. - С. 878–886,
9. Симоненко, Е.П. Функционально градиентный композиционный материал $SiC/(ZrO_2$-HfO_2-$Y_2O_3)$, полученный с применением золь-гель метода / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов // Композиты и наноструктуры. - 2011. - №4. - С. 52-64.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $Ni_{80}Fe_{20}$

Солобай А.А., Казакевич И.С., Труханов А.В.

Республика Беларусь, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
catacore@mail.ru

Наиболее сложным случаем защиты от воздействия внешних воздействий является случай экранирования приборов от статических и низкочастотных магнитных полей.

В настоящей работе проведены исследования эффективности магнитостатического экранирования цилиндрических конечных образцов экранов с целью разработки оптимальной защиты корпусов приборов и аппаратуры широкого спектра назначения. Например: микроэлектроники, радиоэлектроники, оптики (гироскопов).

Магнитные экраны формировались с помощью метода электролитического осаждения магнитомягкого сплава $Fe_{20}Ni_{80}$ на корпуса приборов, выполненные из алюминия [1].

Толщина магнитного слоя экранов варьировалась в интервале от 50 до 400мкм. Количественная оценка эффективности экранирования Ef проводилась по результатам измерений отношения напряженности или индукции магнитного поля в защищаемой области пространства при отсутствии экрана H(или B), и при наличии егоH_1(или B_1) [2]:

$$Ef = \frac{\hat{A}}{\hat{A}_1} = \frac{H}{H_1} \qquad (1)$$

Установка для исследования эффективности экранирования состояла из трех взаимно перпендикулярных катушек Гельмгольца, индуцирующих трехкомпонентное постоянное магнитное поле напряженностью от 0 до 4500А/м.

Расчет эффективности экранирования производился на основе измерений величины э.д.с. элемента Холла, в заданной центральной области пространства без экрана (Е) и с экраном (Е1).

Для интерпретации данных по эффективности экранирования экспериментально были измерены начальная кривая намагничивания и характеристики петель гистерезиса пленок сплавов $Ni_{80}Fe_{20}$. Значения μ_aдля сплава $Ni_{80}Fe_{20}$толщинами от 20 до 200 мкм составили $(0{,}8\div1{,}3)\times10^4$ (рис.1), величины H_c и H_s– 40÷50А/м и 350÷400А/м, соответственно.

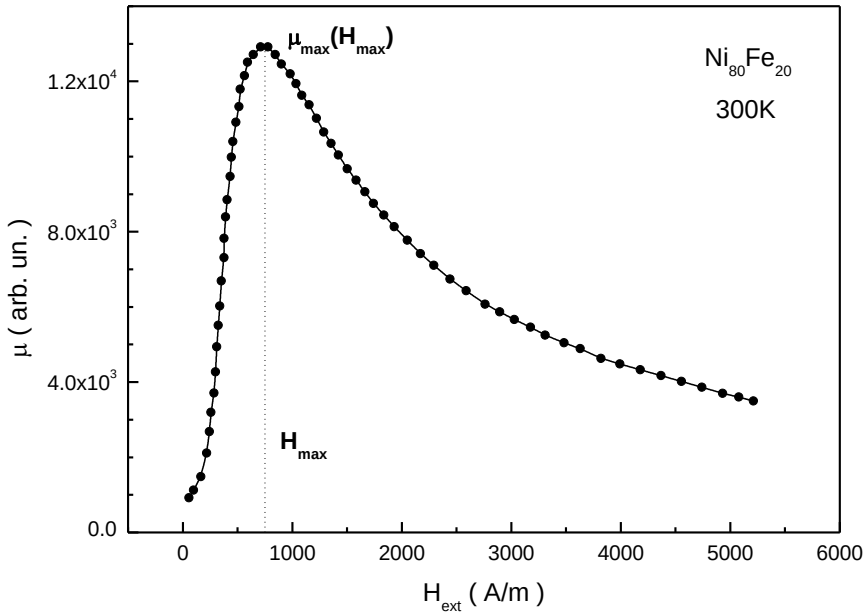


Рис. 1. Полевая зависимость магнитной проницаемости сплава $Ni_{80}Fe_{20}$

На рисунке 2 представлены зависимости эффективности экранирования от напряженности магнитного поля для образцов толщиной 50, 180 и 400 мкм. Для лучшего восприятия результатов графиков Ef=Ef(H) по оси *Y* построены две шкалы. Левая шкала соответствует ходу зависимости Ef = Ef (H) образцов толщиной 180 и 400 мкм, правая шкала – образцов толщиной 50 мкм. Ход зависимости Ef =Ef(H) для экрана толщиной 50мкм подобен ходу зависимости μ=μ(H) (рис.1).Однако, можно отметить, что положения максимумов Efи μдостигаются при различных значениях аргумента Н. Как видно из рисунков с ростом толщины слоя $Ni_{80}Fe_{20}$ эффективность экранирования увеличивается.

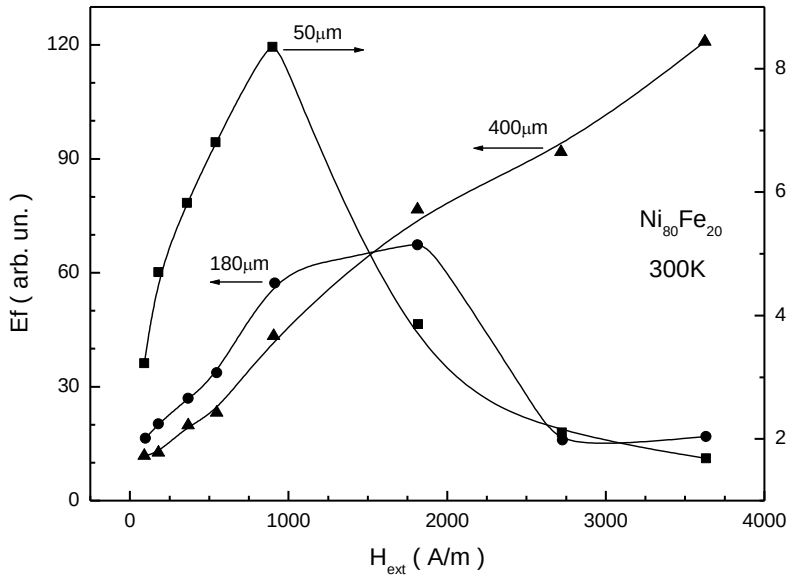


Рис. 2. Полевые зависимости эффективности экранирования покрытий на основе сплава *$Ni_{80}Fe_{20}$*различнойтолщины.

Отмечено, что с ростом напряженности магнитного поля эффективность экранирования образцов толщиной 50 и 180 мкм увеличивается, проходя через максимум, равный 8.5 и 67.2 при внешнем поле 900÷1000А/м и 1800÷2000А/м, соответственно.

При дальнейшем увеличении Н наблюдается спад эффективности. В экране толщиной 400мкм во всем исследованном диапазоне значений Н до 3600А/м наблюдается рост эффективности экранирования.

Для сопоставления полученных результатов с характеристиками промышленных материалов были проведены измерения эффективности экранов, изготовленных из аморфной ленты 84КХСР и электролитического сплава $Ni_{80}Fe_{20}$.

На рисунке 3 представлены полевые зависимости эффективности экранов, изготовленных из электролитического сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ и аморфной ленты 84КХСР. В области магнитных полей от 15 до 135 А/м эффективность экрана из ленты 84КХСР выше, чем экрана из сплава $Ni_{80}Fe_{20}$. В интервале от 135 до 2700 А/м экраны на основе сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ более предпочтительны, несмотря на то, что по значениям μ_aони существенно уступают экранам на основе аморфной ленты 84КХСР. Из данного эксперимента следует, что области эффективного экранирования у разных материалов существенно различаются. В аморфных сплавах 84КХСР, обладающих высокими значениями μ_a и низкими значениями H_c= 0,7А/м, положение максимума магнитной проницаемостина кривой зависимости $\mu=\mu(H)$ по оси абсцисс $H\mu_a$должно находится в области магнитных полей ниже, чем 1А/м. Более низкие значения$H\mu_a$ экранов на основе аморфной ленты 84КХСР, чем у экранов на основе сплава *$Ni_{80}Fe_{20}$* (рис. 1), определяют их высокую эффективность в интервале магнитных полей от 15 до 135 А/м (рис.3). При значениях Н≥100А/м весь материал 84КХСР переходит в состояние магнитного насыщения, и эффективность экрана резко уменьшается. Исходя из приведенных результатов, можно сделать следующий вывод: для оптимальной защиты от воздействия статических магнитных полей необходимо иметь четко заданные параметры экранируемых полей; при подборе материалов экранов следует учитывать как основные магнитные характеристики – начальную и максимальную магнитные проницаемости, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, так и напряженность поля максимальной магнитной проницаемости. Параметр $H\mu_a$ является очень важной характеристикой для оценки и прогнозирования эффективности магнитных экранов.

Необходимо также отметить, что максимальная эффективность конечных цилиндрических экранов достигается при внешних магнитных полях более значительных,

чем величина H, соответствующая максимальной μ. Так, например, для аморфной ленты 84КХСР и сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ значения H, при которых достигаются максимальные μ, равны 1А/м и 80А/м, соответственно. В то время как максимальная эффективность экранирования аморфной ленты 84КХСР достигается в магнитном поле 80А/м, а сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ – 900А/м. Подобное несоответствие, по-видимому, связано с различной топологией магнитных потоков в образцах при измерениях параметров μ и Ef. В первом случае имеем однородный, замкнутый магнитный поток в образце кольцеобразной формы. Во втором – два магнитных потока направленных навстречу друг другу в образце цилиндрической формы.

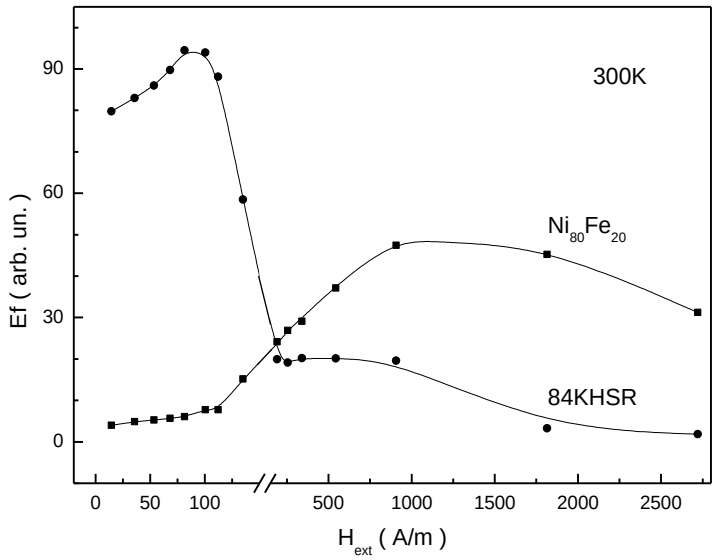


Рис. 3. Полевые зависимости эффективности экранирования покрытий на основе сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ и аморфной ленты 84КХСР.

Выводы:

Показано, что с ростом толщины электролитически осажденных покрытий на основе сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ эффективность магнитостатического экранирования увеличивается, а пик максимума эффективности смещается в область более высоких магнитных полей.

Сопоставление экспериментальных результатов по эффективности экранов, сформированных на корпусах реальных приборов из электролитически осажденного сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ и аморфной ленты 84КХСР показало, что в интервале магнитных полей от 200 до 2800 А/м сплав $Ni_{80}Fe_{20}$ более предпочтителен, чем экраны на основе 84КХСР. Также в пользу данного материала можно отнести и технологическую простоту его нанесения на корпуса реальных приборов для защиты от внешних магнитных полей.

Литература

1. Грабчиков С.С., Сосновская., Л.Б. Шарапа Т.Е. Многослойный электромагнитный экран. Патент РБ №11843 от 2009.01.28.
2. Шапиро Д.Н. Основы теории электромагнитного экранирования. Л., 1975. – 112с.

СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

turnina.zg@iscras.ru

В настоящее время пористые материалы получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Так, например, на основе пористых стекол изготавливаются композиты, содержащие внедренные магнетики. Такие магнитные материалы находят широкое применение в катализе, магнитооптике, медицине и для создания датчиков контроля концентрации газов и т.п. Именно в этих областях оказываются востребованными специфические магнитные свойства железосодержащих систем [1]. Широкое распространение, в последнее время получили оксидные стеклообразные материалы, обладающие ферромагнитными свойствами (ферромагнитные стекла), предназначенные для использования в области электроники, магнитооптики, лазерной техники [2]. Следует упомянуть, что пористые стекла, обладающие магнитными свойствами, используются в биологии в качестве носителей для антител, энзимов и других протеинов. Это связано с тем, что при необходимости отделения этих частиц от носителя можно использовать действие магнитного поля, которое эффективней, чем обычное центрифугирование [3, 4]. Также для адресной доставки лекарств удобно использовать магнитные наночастицы в качестве магнитоуправляемого транспортного средства.Анализ литературы показал, в основном, существуют работы, посвященные получению пористых стекол методом выщелачивания. Этот метод заключается в сквозном химическом травлении (выщелачивании) двухфазного стекла с взаимопроникающими фазами, состав и структура которых обусловлены процессами жидкостного фазового разделения (ликвации) в оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных системах [5, 6].

В настоящей работе для получения пористого железосодержащего стекла, которое само могло бы обладать ферромагнитными свойствами или служить матрицей, в которую могут быть введены сегнетоэлектрики для получения мультиферроиков, был использован метод ионного обмена между щелочными катионами модельного стекла и расплавом солей. В качестве модельного стекла было выбрано стекло состава $20K_2O$-$12.5FeO$-$12.5Fe_2O_3$-$55SiO_2$ мол.% (далее KFeSi) ионообменная обработка которого проводилась в расплавах $NaNO_3$ и $LiNO_3$ в интервале температур 350-500 °C при изотермической выдержке в течение 2 - 24 часов. На рисунке 1 и 2 представлены концентрационные профили Na, K и Li (Fe и Si в ионном обмене не участвуют) в стекле KFeSi после обработки в расплаве $NaNO_3$ и $LiNO_3$, температура 400 С, 2 ч. полученные на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой (РЦ Геомодель СПбГУ).

Анализ зависимостей представленных на рис. 1 и 2, позволяет говорить о том, что при обработке стекла **KFeSi** в расплаве $NaNO_3$, ионный обмен K+ на Na+ происходит быстрее, нежели обмен между K^+ на Li^+ в расплаве $LiNO_3$. Данный факт, по-видимому, связан с разницей в ионных радиусах между K^+/Li^+ (0.065 Å) и K^+/Na^+ (0.035 Å), поскольку, чем больше разница ионных радиусов, тем меньше скорость обмена между щелочными катионами в стекле и в расплаве.

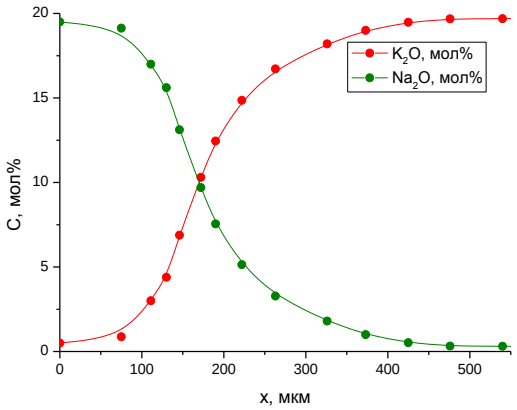


Рис. 1 Концентрационное распределение оксида калия и натрия (С, мол%) от глубины диффузионной зоны (х, мкм), температура 400 ºС, 2 ч, $NaNO_3$.

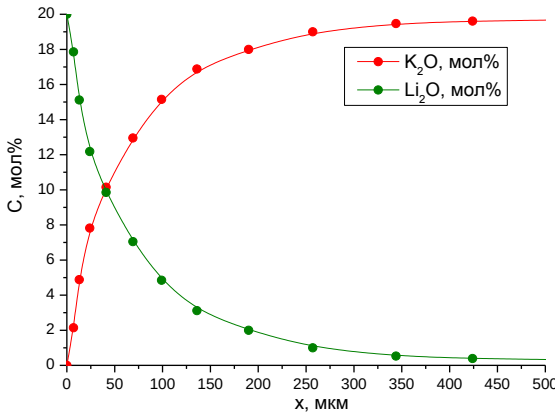


Рис. 2 Концентрационное распределение оксида калия и лития (С, мол%) от глубины диффузионной зоны (х, мкм), температура 400 ºС, 2 ч, $LiNO_3$.

Как видно из представленных зависимостей глубина диффузионной зоны в случаи с нитратом натрия составляет порядка 430 мкм, в то время как с нитратом лития порядка 330 мкм.

На рисунке 3 представлены СЭМ - изображения поверхности стекла **KFeSi**после ионообменной обработки в расплаве нитрата лития при 400 °С и 24-х часовой изотермической выдержке. Можно отметить, что после литиевой обработки хорошо видна пористая/рыхлая структура с размером пор 0.25-2 мкм и крупные трещины/каналы шириной порядка 15 мкм. На поверхности стекла после соответствующей обработки в расплаве натрия хорошо различима лишь сеть микротрещин шириной не более 0.5 мкм.

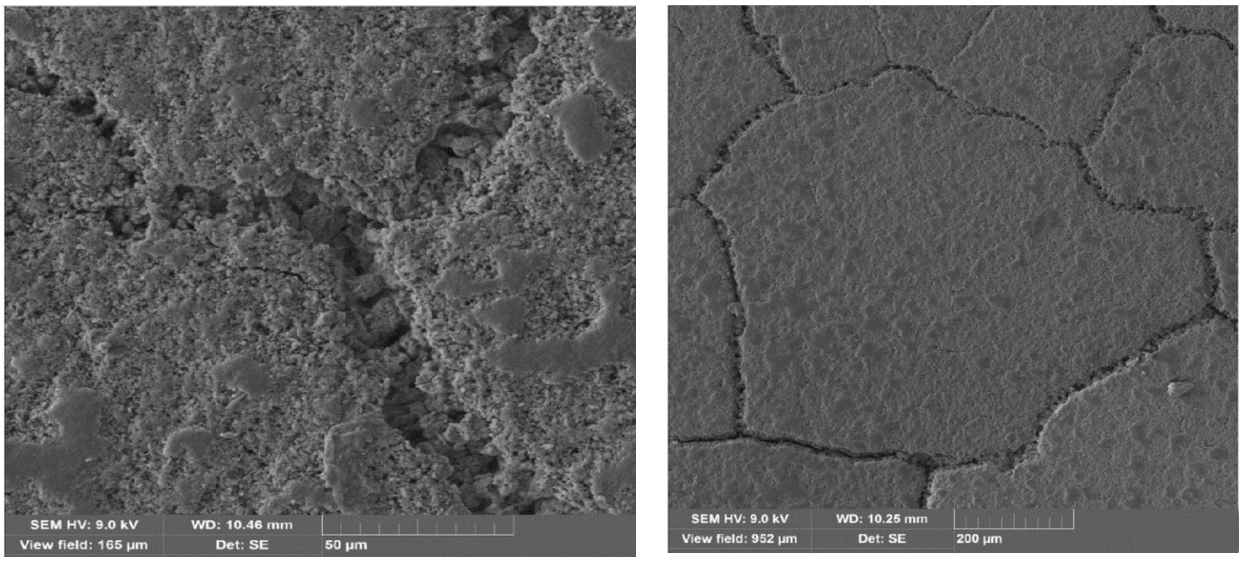


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности стекла **KFeSi**после ионообменной обработки в расплаве нитрата лития, 400 °С, 24 ч.

Помимо микроскопии для подтверждения пористой структуры в стеклах после ионообменной обработки в расплаве солей, были измерены электрические свойства полученных образцов. Появление петли гистерезиса на температурной зависимости удельной электропроводности (σ), при охлаждении и нагреве, косвенно свидетельствует о наличие пористой структуры исследуемых образцов, поскольку с повышением температуры происходит деформация кремнекислородного каркаса, приводящая к устранению сквозной пористости, что и вызывает явление гистерезиса.

Измерение удельной электропроводности σ проводилось на переменном токе с применением графитовых электродов в интервале температур 100 – 550 °С на цифровом измерителе Е7-8. Экспериментальные результаты представлены на рис.4.

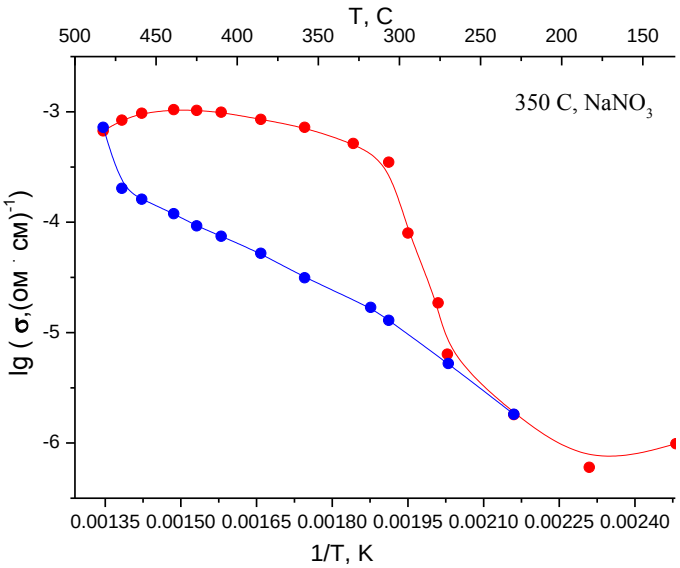


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности стекла KFeSi, обработанного в расплаве нитрата натрия при температуре 350° С, в течение 24 часов.

При нагревании образца выше 250°С наблюдается резкое увеличение величины удельной электропроводности σ. При последующем нагревании удельная электропроводность возрастает и при температуре 450°С достигает максимума. Дальнейший подъем температуры сопровождается уменьшением значений lgσ. Таким образом, в интервале температур 450-475°С обнаружено аномальное явление ионного транспорта с отрицательной величиной температурного коэффициента. Характер зависимости lgσ от 1/T при охлаждении не совпадает с величинами, измеренными при нагревании. Наблюдается явление гистерезиса, максимальное расхождение между значениями lgσ составляет 1.5. В области температур, лежащих ниже 250°С, температурные зависимости σ, измеренные при охлаждении и нагреве образца, совпадают. Результаты повторного измерения электропроводности при нагревании этого же образца совпадают с данными, полученными при охлаждении.

Электронные микрофотографии образцов и концентрационные профили получены на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой на базе ресурсного центра «Геомодель» СПбГУ.

Литература

1. Noelio O. Effect of Fe_2O_3 concentration on the structure of the SiO_2–Na_2O–Al_2O_3–B_2O_3 glass system. // Spectrochimica Acta Part A. 2011. V. 81. P. 140–143.
2. Mekki. A. Magnetic Properties of Fe Ions in a Silicate Glass and Ceramic. // Physica Status Solidi (a). 2001. V. 184. N. 2. P. 327–333.
3. Beall G. H., Mansfield G. R., and W. H. Schreurs. Method for Making Porous Magnetic Glass and Crystal-Containing Structures: U.S. Patent No. 4395271. 07/26/1983.
4. Beall G. H., Mansfield G. R., and W. H. Schreurs, Porous Magnetic Glass Structure**:** U.S. Patent No. 4233169. 11/11/1980.
5. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
6. Ермакова Л. Э., Волкова А. В., Антропова Т. В., Сидорова М. П. Получение ультра- и нанопористых стекол и исследование их структурных и электрокинетических характеристик в растворах 1: 1-зарядных электролитов. // Коллоидный журнал. 2007 г. Т 69. № 5. С. 603-61.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА РАЗРЫВ С–С СВЯЗИ В ПОЛИМЕРАХ

Флягина И.С.[1],Долин С.П.[1,2], Малкин А.И.[1], Савенко В.И.[1], MielczarekD.C.[3]

[1]*Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, irina.fliagina@gmail.com, visavenko@rambler.ru*

[2]*Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, dolin@igic.ras.ru*

[3]*UK, the University of Leeds, pmdcm@leeds.ac.uk*

Модели полимеров и механоактивации

Два полимерных материала – “простой” и фторированный полимер - представлены простейшими двумя элементарными звеньями различной длины - молекулами C_6H_{14} и $C_{20}H_{42}$, и C_6F_{14} и $C_{20}F_{42}$, соответственно, как показано на Рис. 1. Механическое напряжение, вызываемое деформацией растяжения полимера, моделировалось посредством однородного растяжения молекул с закреплением их концов на разных расстояниях (R). Разрыв углеродной цепи молекул моделировался путем увеличения расстояния между соседними центральными атомами С (r) при данном R.

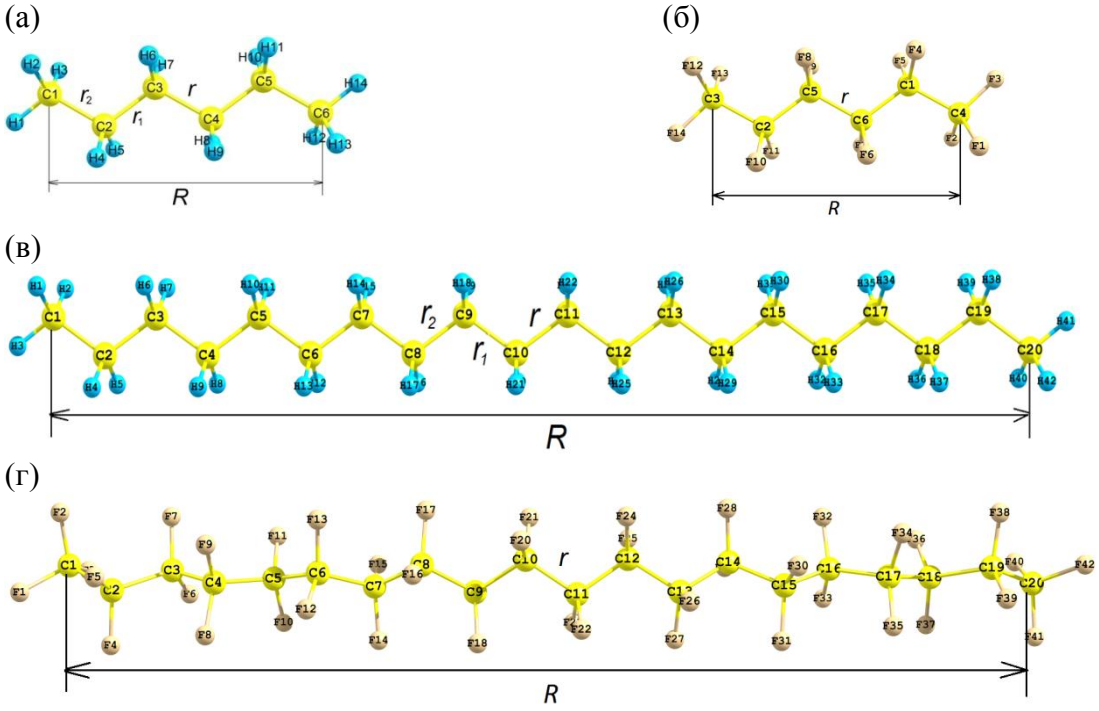


Рис. 1. Схематические равновесные структуры молекул (а) C_6H_{14}, (б) C_6F_{14}, (в) $C_{20}H_{42}$ и (г) $C_{20}F_{42}$, где указаны расстояния между концевыми атомами С (R), между атомами разрываемой связи С–С (r) и две ближайшие к ней связи (r_1 и r_2).

Для получения равновесной геометрии молекул в каждом случае была проведена полная оптимизация всех параметров, при различных фиксированных расстояниях R. Величина R увеличивалась от его равновесного значения с приращением 0,05 Å (всего 11 или 12 расстояний). Для моделирования процесса разрыва центральной связи С–С была использована процедура сканирования расстояния r от его равновесного значения с фиксированными значениями шага (Δr = 0,03, 0,1 или 0,2 Å) до предельного значения $r\approx$ 7,5 Å, соответствующего полному разрыву этой связи. На каждом шаге сканирования проводилась полная оптимизация всех остальных геометрических параметров каждой системы (при фиксированных значениях R и r.)

Энергии активации E_a разрыва молекул были вычислены как разности между

конечными значениями энергии системы при разрыве молекулы (E_{dis}) и значениями энергии этой же системы в точках энергетического минимума (E_{eq}) на энергетических кривых $E = f(r)$:$E_a = E_{dis} - E_{eq}$.Относительная деформация однородного растяжения молекулы как целого определялась отношением ее удлинения (ΔR) к начальному равновесному расстоянию (R_0):$\varepsilon = \Delta R/R_0$. Значения силы ($F$), действующей в молекулярных системах при разрыве центральной связи C–C, вычислялись как отношение разности энергий системы (ΔE) между двумя последовательными шагами к соответствующему приращению межатомного расстояния (Δr): $F = - \Delta E/\Delta r$.

Дополнительно были рассчитаны теоретические колебательные спектры молекул C_6H_{14} и C_6F_{14} и продуктов их диссоциации, а также оценки величин эффективных зарядов на атомах и распределений электронной плотности в заданных геометрических точках при различных значениях R и r.

Результаты и обсуждение.

Графики зависимостей полной энергии $E=f(r)$при разных фиксированных значениях R показаны на Рис. 2. В подавляющем большинстве случаев энергия систем монотонно увеличивается при растяжении центральной связи и стремится к фактически одной и той же величине для различных значений R, а именно, к так называемому диссоционному пределу, с образованием слабосвязанного комплекса из двух нейтральных фрагментов C_3H_7 и $C_{10}H_{21}$, или C_3F_7 и $C_{10}F_{21}$. Однако, при в случае молекулы C_6F_{14} большинство полученных энергетических кривых демонстрирует резкий скачок вниз, вызванный диспропорционированием системы с образованием молекул C_3F_8 и C_3F_6. Этот результат указывает на возможность перескока атома F от одного фрагмента C_3F_7 к другому при условии достаточного сближения соседствующих углеродных атомов.

Расчетные значения энергии активации разрыва центральной связи C–C во всех молекулах в зависимости от величины деформации ε приведены на Рис. 3. Очевидно, что энергия активации разрыва этой связи, и, следовательно, каждой молекулы как целого, во всех случаях должна монотонно понижаться с ростом величины деформации.

Более наглядное описание влияния степени растяжения центральной связи C–C на строение полимерных цепей можно получить из анализа не только функции $E(r)$, но и ее производной $-F(r)$ (см. Рис. 4). Полученные силовые кривые разделяются на две области. Первая из них описывает увеличение по модулю силы, возвращающей систему в равновесное состояние, а вторая – ее уменьшение с монотонным приближением к нулю. Эти области разделяет минимум – так называемая критическая точка, где сила максимальна. Согласно расчетам, критической точке соответствует критическое расстояние $r^* \approx 2$ Å, близкое к значению Ван-дер-Ваальсова радиуса углерода (1,8 Å). Это означает, что в первой области превалируют валентные взаимодействия, а во второй – межмолекулярные.

Выводы

Полученные нами результаты показывают, что энергия активации разрыва молекулярных систем, образующих полимерные материалы, уменьшается с увеличением деформации (напряжения) в системе. При относительном удлинении молекул C_6H_{14} и C_6F_{14} на 8% расчетная энергия активации их разрыва уменьшается соответственно на 8,1% и 10,4%, соответственно, а в случае молекул $C_{20}H_{42}$ и $C_{20}F_{42}$ растяжение цепи на 2,4% приводит к уменьшению энергии активации на 3,7 и 3,2%, соответственно. Иными словами, механоактивация понижает разрывную прочность полимерного материала.

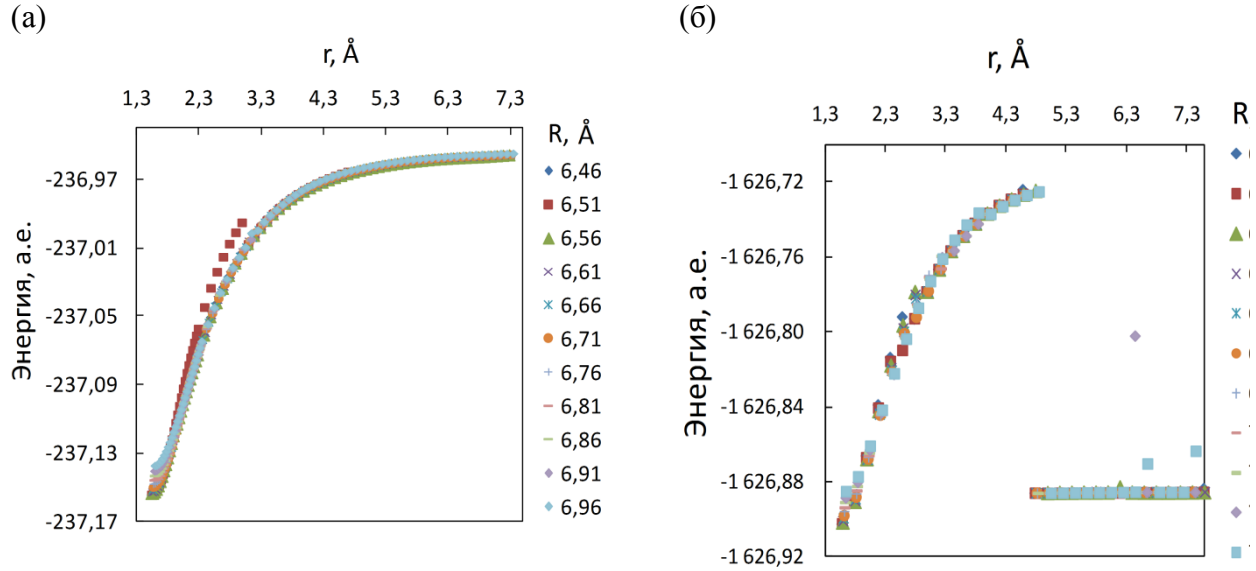


Рис. 2. Зависимости полной энергии от расстояния *r* молекул (а) C_6H_{14} и (б) C_6F_{14}.

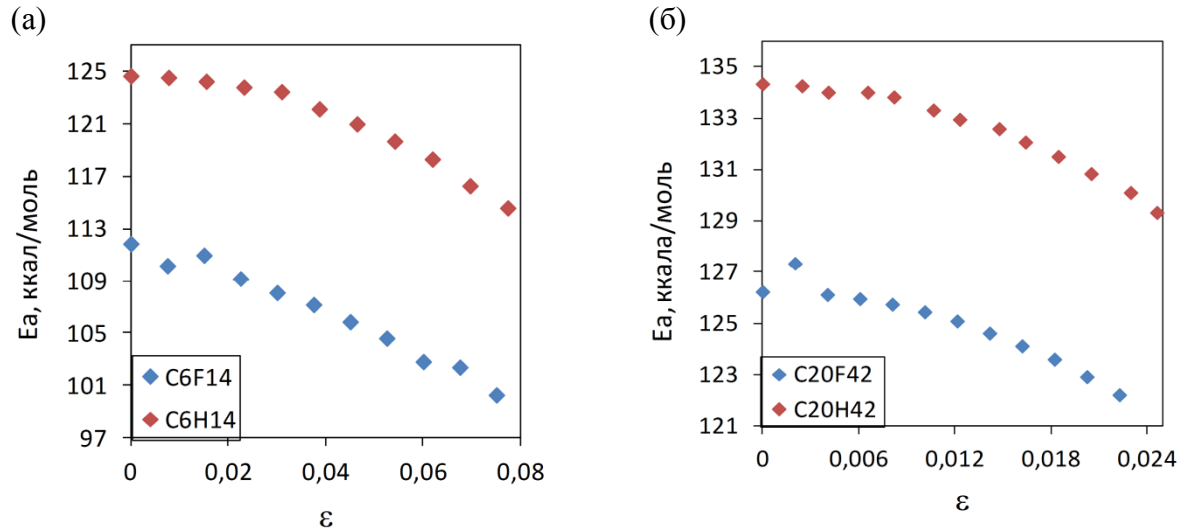


Рис. 3. Зависимость энергии активации разрыва центральной связи C–C в молекулах (а) C_6H_{14} и C_6F_{14}, и (б) $C_{20}H_{42}$ и $C_{20}F_{42}$.

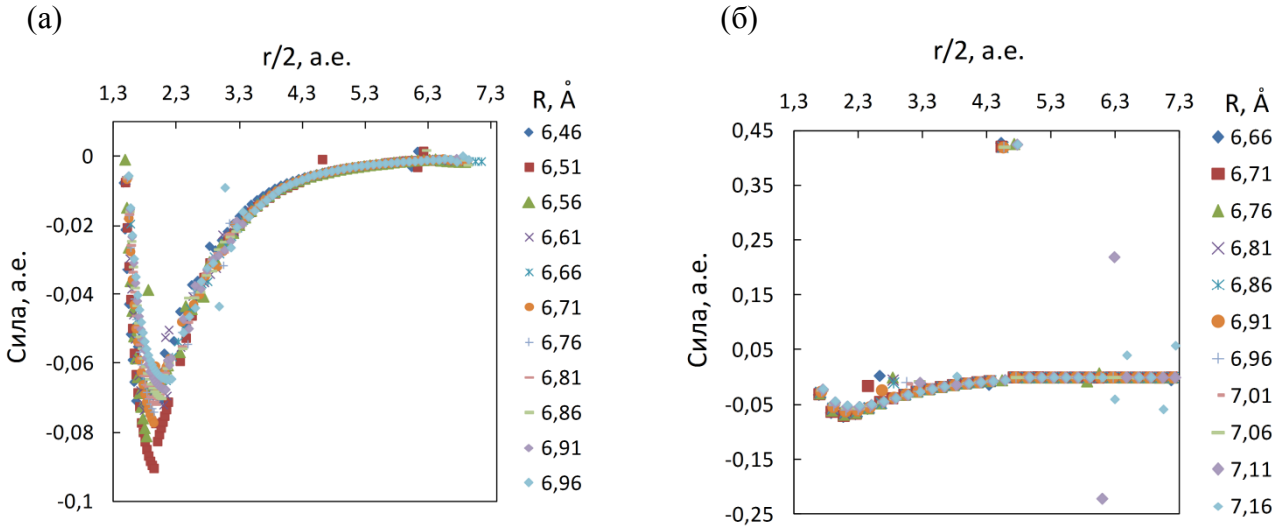


Рис. 4. Силовые кривые разрыва связи C–C в молекулах (а) C_6H_{14} и (б) C_6F_{14}.

РОЛЬ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА В ЕГО УПРОЧНЕНИИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Хайруллин Р.Р.[1,2]

[1]*Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет*
[2]*Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*
hairullin@list.ru

Одним из наиболее перспективных конструкционных материалов для создания деталей и узлов самолетов и ракет в авиационно-космической промышленности традиционно являются титановые сплавы, характеризующиеся высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и хладостойкостью. Однако титан и его сплавы обладают сравнительно низкой износостойкостью и склонностью к водородному охрупчиванию, что существенно ограничивает их применение. В целях устранения указанных недостатков титана активно используются различные методы поверхностного упрочнения (химико-термическая обработка, поверхностная закалка, обработка электронным пучком, ионная имплантация и др.), среди которых своей относительной простотой технической реализации и низкой себестоимостью выделяется ультразвуковая обработка. Хорошо известно, что воздействие индентора, колеблющегося с ультразвуковой частотой, позволяет в широких пределах изменять микроструктуру поверхности и, тем самым, существенно улучшает физические и механические свойства конструкционных материалов, такие как твердость [1], предел текучести [2], износостойкость [3], усталостная прочность [4] и коррозионная стойкость [5].

В настоящее время множество работ посвящено исследованию влияния параметров ультразвуковой обработки на эксплуатационные свойства титана и его сплавов. Так, Федчишин с коллегами показали в [6], что варьирование режимов ультразвуковой обработки титана марки ВТ1-0 позволяет в широких пределах изменять средний размер зерна и шероховатость, а также существенно повышать значения микротвердости повехности обрабатываемого материала. В работе [7] установлено, что степень дисперсности структуры и повышение поверхностной твердости титана марки ВТ1-0 в процессе ультразвуковой обработки существенно зависит от шероховатости, сформированной в результате предварительной механической обработки. Однако, роль среднего размера зерна, плотности дислокаций и других структурных параметров титана в его упрочнении при ультразвуковой обработке не изучена. Цель данной работы – исследовать влияние исходного структурного состояния технического титана ВТ1-0 на повышение его прочностных характеристик после поверхностной ультразвуковой обработки.

В качестве материала для исследований был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0 в состоянии поставки и после отжига в вакууме при температуре 750ºС в течение 1 часа. Средний размер зерна образцов, находящихся в состоянии поставки составлял 40 мкм, а рекристаллизованных образцов – 100 мкм. Обработку титановых пластин проводили ультразвуковым инструментом, представляющим собой ультразвуковую колебательную систему, состоящую из ультразвукового магнитострикционного преобразователя и волновода-концентратора, к торцу которого присоединен индентор из твердого сплава марки ВК6. В процессе ультразвуковой обработки инструмент прижимается к обрабатываемой поверхности титановых образцов с силой 200 Н, совершая колебания с частотой ~22 кГц и амплитудой ~40 мкм. Диаметр индентора и скорость его движения вдоль образцов составляли 10 мм и 0,015 м/с, соответственно.

Микроструктуру образцов титана ВТ1-0 исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 с системой регистрации дифракции обратнорассеянных электронов Oxford Instruments CHANNEL5. Дефектную субструктуру исследуемых образцов определяли методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Фольги

изготавливались из пластин путем механического шлифования до толщины 0.2 мм, а затем электрополировкой в растворе утоняли до 200 нм. Толщину поверхностного слоя, модифицированного в результате ультразвуковой обработки, выявляли путем измерений микротвердости по боковой грани образцов на микротвердомере “ПМТ-3” с нагрузкой 50 г. Одноосное квазистатическое растяжение образцов со скоростью 0,3 мм/с проводилось на универсальной испытательной машине «Instron 5582».

Исследования, проведенные методом дифракции обратно-рассеянных электронов, показали, что ультразвуковая обработка титановых образцов, находящихся в различных структурных состояниях, приводит к интенсивной пластической деформации поверхностного слоя материала путем скольжения и двойникования. Сравнительный анализ доли формирующихся малоугловых границ (МУГ) и большеугловых границ (БУГ), являющихся границами деформационного происхождения, продемонстрировал, что относительная доля БУГ в образцах, находящихся в состоянии поставки, больше, чем в рекристаллизованных образцах. Исследование боковой грани образцов ВТ1-0 указанным методом выявило, что толщина модифицированного слоя мелкозернистых и крупнозернистых образцов не превышает 70 мкм и 150 мкм, соответственно.

Как видно из рис.1, доля границ специального типа (Σ7b, Σ11b, Σ19c) в образцах, находящихся в состоянии поставки, значительно больше по сравнению с рекристаллизованными образцами. Последующая ультразвуковая обработка независимо от исходного состояния образцов приводит к существенному увеличению доли специальных границ типа Σ7b и Σ11b и к уменьшению доли границ типа Σ19c. Однако, общая доля границ специального типа в четыре раза больше в образцах, находящихся в состоянии поставки. Следует отметить, что все границы являются границами двойникового происхождения. Так, наличие границ Σ7b позволяет сделать вывод о том, что имело место двойникование по системе $\{112\}\langle\bar{1}\bar{1}3\rangle$. В свою очередь, границам Σ11b соответствует двойникование по системе $\{102\}\langle\bar{2}\bar{1}3\rangle$, а границам типа Σ19c двойникование по системе $\{113\}\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$.

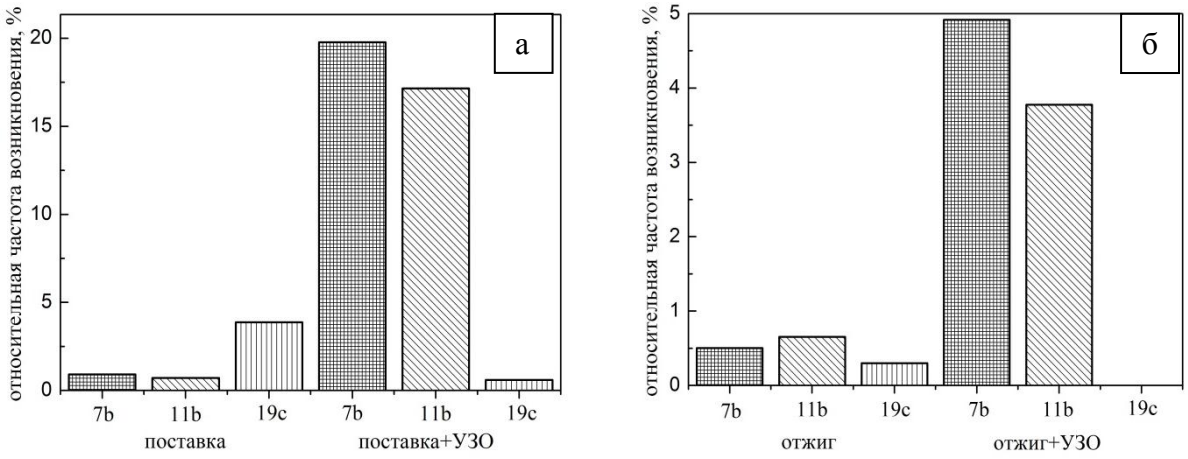


Рис. 1. Содержание специальных границ в образцах ВТ1-0, находящихся в состоянии поставки (а) и после рекристаллизационного отжига (б) до и после ультразвуковой обработки (УЗО).

Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что образцы, находящиеся в состоянии поставки, характеризуются существенно большей плотностью дислокаций, чем рекристаллизованные образцы. Последующая ультразвуковая обработка приводит к увеличению плотности дислокаций на два порядка в поверхностном слое образцов независимо от их исходного структурного состояния (Таблица 1). Последнее обусловливает существенное увеличение доли МУГ в исследуемых образцах, подвергнутых ультразвуковой обработке.

Для выявления влияния исходного структурного состояния технического титана ВТ1-0 на повышение его прочностных характеристик после поверхностной ультразвуковой обработки были проведены испытания на одноосное растяжение. Установлено, что пределы прочности и текучести исследуемых образцов после ультразвуковой обработки увеличиваются на одну и ту же величину независимо от их исходного структурного состояния (Таблица 1). Данный результат связан с тем, что, несмотря на то, что толщина упрочненного слоя образцов, находящихся в состоянии поставки в два раза меньше, плотность двойников в нем оказывается существенно выше. Чтобы подтвердить, что двойникование является более эффективным механизмом упрочнения по сравнению с дислокационным скольжением, были исследованы образцы, имеющие одинаковую толщину упрочненного слоя, но разную дефектную структуру. Последнее было достигнуто посредством варьирования параметров ультразвуковой обработки (увеличения мощности и уменьшения силы прижима). Установлено, что пределы прочности и текучести возрастают на большую величину в образцах, характеризующихся большим количеством двойников.

Таблица 1. Предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности $\sigma_в$ и плотность дислокаций ρ образцов ВТ1-0, находящихся в различных структурных состояниях и подвергнутых УЗО.

	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	ρ, см$^{-2}$
Поставка	220	315	10^9
Поставка+УЗО	250	340	10^{11}
Отжиг	130	265	10^8
Отжиг+УЗО	160	290	10^{10}

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что основным механизмом упрочнения рекристаллизованных образцов технически чистого титана ВТ1-0 является дислокационное скольжение, а образцов, находящихся в состоянии поставки – двойникование. Несмотря на то, что толщина упрочненного слоя в более прочном материале, находящемся в состоянии поставки, оказывается меньше, чем в рекристаллизованных образцах, вовлечение дополнительного механизма деформации позволяет достигнуть высокого повышения прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-19-00766). Экспериментальные исследования проводились на приборах ЦКП «НАНОТЕХ» Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Литература

1. Surfacenanocrystallization of 35# type carbon steel induced by ultrasonic impact treatment (UIT) /Zhao Fan [et al.] // Procedia Engineering. – 2012. – V. 27. – P. 1718 – 1722.
2. Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility / Ye Chang [et al.] // Materials Science & Engineering A. – 2014. – Vol. 613. – P. 274–288.
3. Effects of ultrasonic nanocrystalline surface modification on the tribological properties of AZ91D magnesium alloy / Amanov A. [et al.] // Tribology International. – 2012. – Vol. 54. – P.106–113.
4. Improvement of the fatigue strength of SUS304 austenite stainless steel using ultrasonic nanocrystal surface modification / M. Yasuoka [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 218. – P. 93–98.
5. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko. Structurally induced enhancement in corrosion resistance of Zr–2.5%Nb alloy in saline solution by applying ultrasonic impact peening // Materials Science & Engineering A. – 2013. – Vol. 559. – P. 453–461.

6. Федчишин О.В., Трофимов В.В., Клименов В.А. Влияние ультразвуковой обработки на структуру и физико-механические свойства титана ВТ 1-0 // Сибирский медицинский журнал (г. Иркутск). – 2009. – Т. 89. – № 6. – С. 189-192.
7. Борозна В.Ю. Влияние ультразвуковой поверхностной обработки на структуру и свойства титановых сплавов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – Т. 3. – № 12. – С. 341-349.

КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ОБРАБОТКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хейфец И.М.
Беларусь,Минск,
Белорусский государственныйуниверситет информатики и радиоэлектроники,
mlk-z@mail.ru

Введение.Использование статистических методов контроля позволяет управлять основными технологическими факторами для обеспечения показателей качества конструкционных материалов. Для этого требуется определить процессы производства и обслуживания изделий, результаты которых не могут быть проверены с помощью последующего мониторинга и измерений. К ним относятся процессы, недостатки которых становятся очевидными только после начала использования продукции [1, 2].

Прежде всего, на предприятии необходимо определить перечень специальных процессов, установить методики их оценки, с точки зрения достижения планируемых результатов путем определения критериев и требований, а также методики подтверждения качества и управления процессами, используя специализированные методы измерения и контроля, формы и порядок регистрации параметров качества конструкционных материалов [2, 3].

Специальные процессы условно можно разделить на две категории, относящиеся к производству (сварка, наплавка, нанесение покрытий, термомеханическая и другая обработка) и относящиеся к контролю и испытаниям (бесконтактный контроль физико-механических характеристик, испытания на износостойкость, обкатка, испытательный пробег и т.п.) [3, 4].

Внедрение управления качеством предполагает эффективное использование статистических методов контроля, наиболее широкое применение среди которых нашли: контрольный листок, гистограмма, диаграмма рассеяния (поле корреляции), расслоение (стратификация), диаграммы Парето и «причины – результат», контрольная карта, а также применения планов выборок и контроля, сравнений и предпочтений факторов, корреляции их рангов, дисперсии оценок, регрессии параметров и критериев их комплексного оценивания [5, 6].

Однако использование традиционных методов контроля для управления специальными многофакторными процессами обработки конструкционных материалов не эффективно вследствие особой сложности взаимосвязей технологических факторов и эксплуатационных параметров в процессах, совмещающих различные технологические операции, а в рамках операции комбинацию разнообразных технологических воздействий [4, 7, 8].

В этой связи **целью работы** является обеспечение качества обработки конструкционных материалов, путем создания методикипланирования и способов управления специальными многофакторными технологическими процессами совмещенной и комбинированной обработки изделий.

Методика исследований. Для изучения путей управления специальными процессами на первом этапе была рассмотрена совмещенная обработка, у которой, чтобы предложить схему управления комплексом основных параметров, используя наиболее значимые и наименее взаимосвязанные факторы, последовательно сокращалось сначала число контролируемых параметров, а затем технологических факторов [1 - 3]. На втором этапе было исследовано управление комбинированной обработкой, для которой, чтобы предложить схему управления комплексом параметров, последовательно сокращалось число технологических факторов [1 - 3].

На заключительном этапе были проанализированы взаимосвязи контролируемых параметров и регулируемых факторов на схемах управления и предложена методика управления специальными процессами совмещенной и комбинированной обработки конструкционных материалов.

Результаты и обсуждение. Диаграммы рассеяния контролируемых параметров $Y_1,\dots Y_k,\dots Y_n$совмещенной и комбинированной обработки показали отсутствие их линейной корреляции с технологическими факторами $X_1,...X_i,\dots X_m$, а результаты расслоения гистограмм $Y_1,\dots Y_k,\dots Y_n$, по факторам не позволили существенно снизить дисперсию, что указало на тесную взаимосвязь $X_1,...X_i,....X_m$. Поэтому в качестве статистической модели обработки применялись квадратичные функции, а для их построения и оценивания использовали дисперсионный, корреляционный и регрессионный анализ.

Квадратичные уравнения

$$Y_i= b_0+\sum_{i=1}^{m} b_i+X_i+\sum_{i,j=1}^{m} b_{ij}X_iX_j+\sum_{i=1}^{m} b_{ii}X_i^2,$$

где b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}– коэффициенты регрессии, получали с помощью математического планирования экспериментов, для которого вследствие существенной нелинейности параметров и тесной корреляции факторов применяли центральный композиционный рототабельный униформ-план второго порядка [1 - 3].

Значимость коэффициентов регрессии определяли по критерию Стьюдента, а адекватность модели оценивали по критерию Фишера.

Изучение коэффициентов b_{ij}, описывающих взаимодействие факторов X_iX_jна многоугольниках предпочтений дало возможность определить значимость взаимной корреляции факторов по диаграммам Лоренца, в которых X_iX_j ранжируются в порядке возрастания, а их значения, в отличие от многоугольников, разделены на 2 (чтобы в сумме получить 100%).

Анализ линейных коэффициентов b_i, (а также нелинейных b_{ii}) полученных математических моделей по диаграммам Парето, в которых X_i (а также X_i^2) ранжируются в порядке убывания позволил выявить степень влияния факторов на исследуемые параметры.

Для различных параметров $Y_1,\dots Y_k,\dots Y_n$с учетом степени влияния и значимости взаимной корреляции, факторы $X_1,...X_i,\dots X_m$ в порядке предпочтения ($\rightarrow$) или при его отсутствии (=) располагались в ряды. Для управления параметрами Y_k целесообразно использовать наиболее влиятельные и наименее коррелированные с другими факторы X_i.

С целью комплексной оптимизации параметров качества и управления технологическим процессом применяли диаграмму «причины – результат», для которой в качестве цели рассматривали обобщенную функцию желательности Харрингтона [1 - 3]

$$Z=\sqrt[n]{d_1,...d_k,...d_n}$$

гдеd_k=exp[−exp(−Y_k)].

Для желательностей d_kпредлагали шкалы, составленные исходя из значимости

параметров Y_k, и рассмотренных на диаграмме «причины – результат» возможностей их регулирования технологическими факторами X_i.

На диаграммах в качестве главных причин указывались параметры Y_k, которые в свою очередь обусловлены факторами X_i. Для каждой причины в порядке значимости согласно диаграммам Парето выделялись три (или более) первоочередных фактора и в соответствии с многоугольниками предпочтений указывались три (или более) основные взаимосвязи факторов.

Согласно ранжированию параметров определяли регулируемые диапазоны на шкалах желательностей. Комплексную оптимизацию многофакторного технологического процесса, представленного уравнениями квадратичной регрессии, проводили методом спирального координатного спуска [1 - 3] по обобщенной функции желательности Z, и сравнивали ее с результатами оптимизации отдельных параметров Y_k.

По результатам оптимизации параметров, с учетом анализа диаграмм «причины — результат» сокращали число контролируемых параметров, исключая наиболее коррелированные, и количество регулируемых факторов, не рассматривая наименее влиятельные из них.

Сравнивая диаграммы управления при последовательном снижении числа параметров для совмещенной обработки с диаграммами при последовательном сокращении числа управляющих факторов для комбинированной обработки, учитывая связи в технологической системе, можно сделать выводы о принципиальных различиях и сходстве в управлении специальными процессами, формирующими в первую очередь физико-механические или геометрические параметры качества, а затем оставшийся комплекс эксплуатационных свойств конструкционных материалов [4, 7, 8].

Выводы

При совмещенной обработке прослеживается строгая иерархия технологических воздействий, что становится заметным, при исключении из рассмотрения взаимовлияния воздействий через факторы, определяющие производительность обработки конструкционных материалов. Для стабилизации процесса, управление совмещенной обработкой конструкционных материалов целесообразно проводить, используя последовательность факторов, обеспечивающих интенсивность обработки.

Комбинированная обработка конструкционных материалов демонстрирует тесную взаимосвязь воздействий. Только исключая влияние масштабных факторов, можно выделить иерархию минимального числа воздействий. Для повышения эффективности обработки конструкционных материалов, управление комбинированным процессом следует осуществлять регулированием производительностью обработки.

Литература

1. Менеджмент качества предприятий машиностроения / В.Н.Корешков, Н.А.Кусакин, Ж.А.Мрочек, М.Л.Хейфец.- Минск: Экономика и право, 2003.- 224с.
2. Статистический анализ конструктивных элементов и технологических параметров деталей машин / М.Л.Хейфец, В.С.Точило, В.И.Семенов и др.- Новополоцк: ПГУ, 2001.- 112с.
3. Кусакин Н. А., Точило В.С., Хейфец М. Л. Статистический анализ конструктивных элементов и технологических параметров деталей машин. Новополоцк: ПГУ, 2009.- 180с.
4. Технологические основы управления качеством машин (Библиотека технолога) / А.С.Васильев, А.М.Дальский, С.А.Клименко и др.– Москва: Машиностроение, 2003. – 256с.
5. Исикава К. Японские методы управления качеством. – Москва: Экономика, 1988. – 215с.

6. Миттаг Х-Й, Ринке Х. Статистические методы обеспечения качества. – Москва: Машиностроение, 1995. – 616с.
7. Суслов А.Г., Горленко О.А. Экспериментально-статистический метод обеспечения качества поверхности деталей машин.– Москва: Машиностроение-1, 2003. – 303с.
8. Построение детерминированных и стохастических моделей для анализа и управления технологическими процессами / В.Н. Корешков, Н.А.Кусакин, И.М.Хейфец, С.Н.Анкуда // Известия НАН Беларуси. Серия физико-технических наук, 2015, №3. – С.

УГЛЕПЛАСТИКОВЫЕ КАРКАСЫ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ МАЛЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

Хмельницкий Я.А.
ОАО «ОБНИНСКОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ТЕХНОЛОГИЯ» им. А.Г.Ромашина

Во всех технически развитых странах реализуются космические программы создания новых систем спутниковой связи, систем зондирования. В создании и обеспечении работоспособности космических объектов видную роль играют источники электрической энергии – солнечные батареи, фотоэлектрические преобразователи (ФП) которых приклеиваются к каркасам панелей, выполненных в виде суперлегких жестких трехслойных панелей из углепластика с сотозаполнителем.

Целью нашей работы была разработка каркаса панели батареи солнечной для батареи фотоэлектрической, малого космического аппарата «Аист». «АИСТ» является совместной разработкой Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королева и ГНПРКЦ «ЦСКБ-Прогресс»

Назначение МКА «АИСТ»

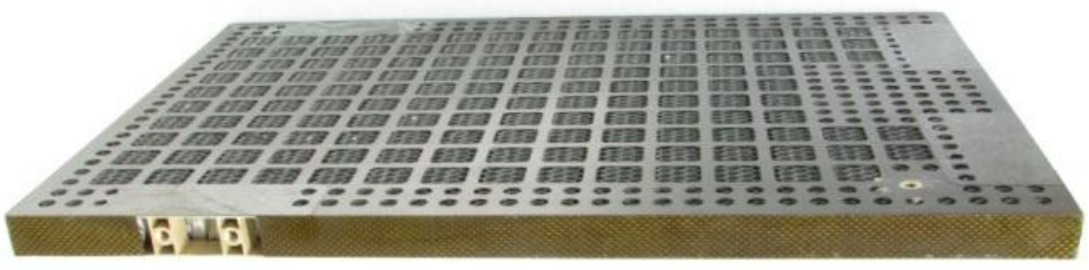
Создание информационного канала связи в радиолюбительских диапазонах частот с целью передачи информации учебного и научного характера из ВУЗов Самарской области в российские и зарубежные ВУЗы.

Измерение магнитного поля Земли и обработка системы компенсации низкочастотной составляющей микроусилений на борту космического аппарата.

Экспериментальная отработка в космосе перспективных типов солнечных батарей отечественного производств, безударной системы отделения МКА от базового космического аппарата, многофункциональных несущих панелей.

Краткое описание конструкции

Каркас панели БС представляет собой сотопанель прямоугольной формы с алюминиевым сотозаполнителем. Обшивки наружная и внутренняя выполнены из двух слоев углеродной ткани. Наружная обшивка покрыта полиамидной пленкой.



Во внутренней обшивке выполнены отверстия. Для обеспечения металлизации конструкции каркаса на нём предусмотрены места для крепления перемычки металлизации**.** В местах установки закладных элементов каркаса приклеены усиления из однослойного углепластика. Конструкция закладных элементов выполнена по аналогии с элементами панелей систем терморегулирования.

Назначение каркаса панели батареи солнечной

Каркас панели солнечной батареи предназначен для размещения на нём ФП, восприятия и передачи нагрузок, действующих на панель, ориентации плоскости ФП в заданном положении.

Каркас служит для защиты фотопреобразователей от радиации с тыльной стороны.

Цель работы.

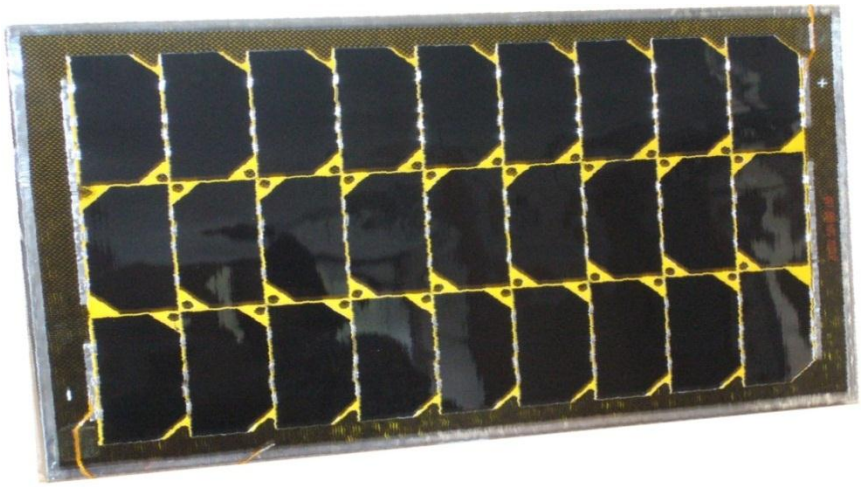
Целью работы является:

- разработка конструкции и технологии изготовления каркаса солнечной батареи малого космического аппарата «АИСТ» из углепластика;
- изготовление каркасов солнечной батареи малого космического аппарата «АИСТ» из углепластика для проведения наземных и летных испытаний;
- проведение полного цикла наземных испытаний;
- разработка нового бесстапельного способа сборки каркасов с требуемой точностью установки закладных элементов;
- разработка способа механической обработки углепластиковых элементов каркаса солнечных батарей.

Материалы и методы проведения исследований (разработок).

В ходе работы произведен выбор материалов, отвечающих требованию заказчика по физико-механическим свойствам. Обоснован и экспериментально подтвержден выбор углеродных тканей импортного производства. Произведена разработка образцов-свидетелей для аттестации и неразрушающих методов контроля изделия.

Основные результаты работы (научные, практические):



- разработана технология изготовления и изготовлены каркасы батареи солнечной малого космического аппарата «АИСТ» из углепластика
- получены обшивки из углепластика с высокими механическими свойствами;
- проведен полный цикл наземных испытаний
- разработан новый бесстапельный способ сборки батареи солнечной с точностью установки закладных элементов

- разработан принципиально новый способ механической обработки углепластиковых элементов каркаса.
- масса каркаса соответствует требованиям конструкторской документации.
- конструкция каркаса панели не имеет нарушений защитных покрытий, вмятин, трещин, расслоений и других видимых дефектов.

Интегральная конструкция

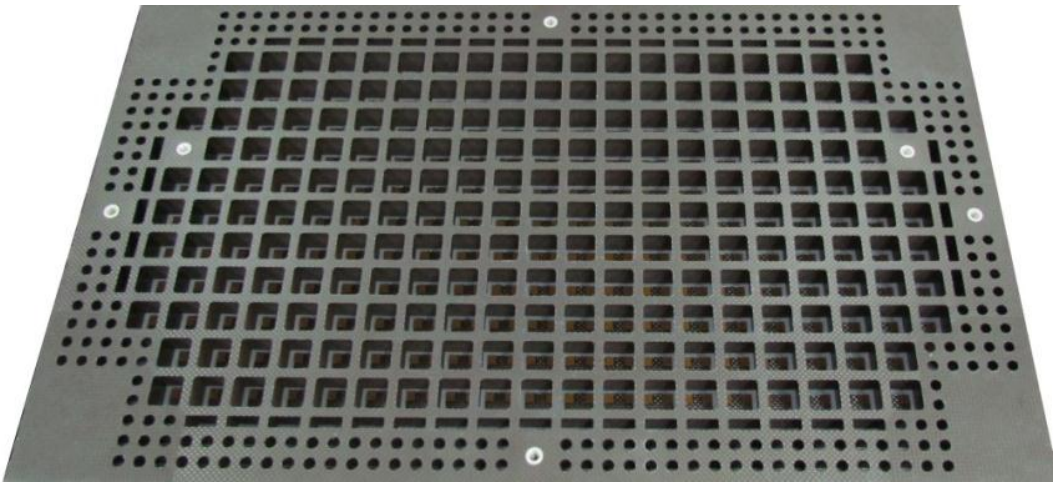
Повышение энергомассовой эффективности панелей каркасов солнечных батарей является одним из основных факторов обеспечения конкурентоспособности космических систем.

Задача состояла в создании панели каркаса солнечной батареи, обладающей требуемой прочностью и жёсткостью, при этом суммарный вес солнечной батареи с элементами ФП, узлами раскрытия и зачековки, не должен превышать 1,5 кг/м^2. Добиться таких показателей от трёхслойных сотовых конструкций не представляется возможным, так как они практически исчерпали возможности модификации с целью снижения массы.

В рамках НИР при выборе конструктивно-силовой схемы, позволяющей реализовать потенциальные возможности ПКМ, было принято решение об использовании интегральных стрингерных конструкций.

Их применение даёт дополнительный выигрыш по функциональной и экономической эффективности панели БС по сравнению с жёсткими трёхслойными панелями.

Краткое описание конструкции



Трёхслойная стрингерная панель содержит: тонкие, верхнюю и нижнюю, обшивки и ячеистый заполнитель. Ячеистый заполнитель представляет собой каркас, состоящий из соединённых между собой плоских элементов (рёбер), расположенных вертикально на расстоянии 10-60 мм друг от друга и образующих замкнутые ячейки прямоугольной или квадратной формы, а обшивки соединены с каркасом по торцам ячеек клеевым соединением. В данных типах каркасов толщина несущего слоя составляет 0,2-0,3 мм, высота плоских элементов (рёбер) – 15-30 мм.

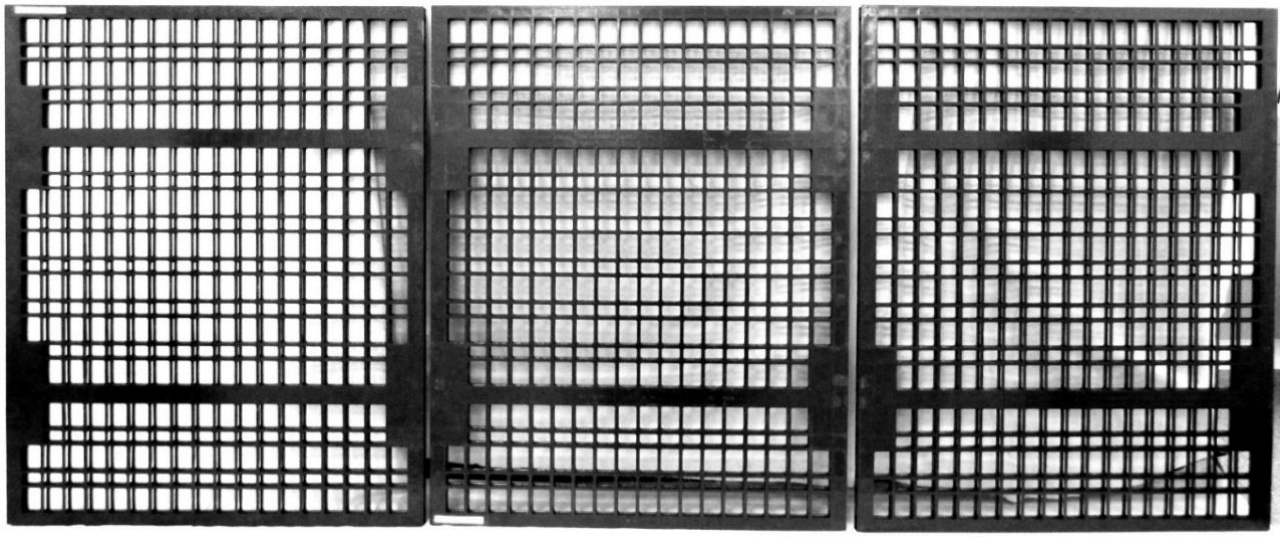
Основные результаты работы (научные, практические)



В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

- проведен анализ полимерных композиционных материалов на основе углеродных наполнителей и анализ влияния конструктивных элементов панели солнечной батареи трехслойной конструкции с обшивками из углепластика на ее массу;
- определены материалы для изготовления панелей БС интегральной конструкции и проведен анализ конструктивных решений и применяемых материалов с целью получения панели БС минимальной массы;
- проведен анализ прочности, собственных форм и частот колебаний панелей БС интегральной конструкции, определены напряженно-деформированные состояния панели при воздействии эксплуатационной и транспортной нагрузок;
- определены конструкторско-технологические особенности изготовления панелей БС, внутреннего каркаса, зон установки закладных элементов, фитингов, внедрен новый метод монтажа ФП, разработаны новые схемы узлов раскрытия и зачековки. Благодаря этому удалось выйти на показатель в сумме 2400 гр. на три панели.
- проведена предварительная отработка конструкторско-технологических решений изготовления панелей БС интегральной конструкции на образцах и фрагментах, изготовлены образцы интегральной панели БС;

Проведённые работы и исследования показали, что стрингерные конструкции по сравнению с трёхслойными имеют следующие преимущества:
- масса конструкции снижена на 37%;
- удельная статическая прочность больше на 20%;
- устойчивость при продольном сжатии в 2 раза выше;
- трудоёмкость проектирования и изготовления в 2 раза ниже благодаря автоматизации процессов;



Все вышеизложенные аргументы позволяют сделать следующий вывод: интегральные конструкции, обладающие лёгкостью и жёсткостью, высокой технологичностью, высоким качеством поверхности, повышенной эксплуатационной надёжностью вследствие отсутствия концентраторов напряжений, высокой вибропрочностью и стойкостью к атмосферным воздействиям, являются перспективным направлением для развития и проработки применительно к космической солнечной энергетике для объектов с высокой энерговооружённостью.

СЕКЦИЯ 2. БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКЕ

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ НА НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

baikinas@mail.ru

Малоинвазивная хирургия стремительно занимает одну из лидирующих позиций в медицине, позволяя восстанавливать повреждения различных физиологических систем с причинением наименьшего вреда пациенту.

Данная работа была направлена на создание и исследование наноструктурированных композиционных материалов «основа – биодеградируемый полимерный лекарственный слой» на базе никелида титана (проявляющего биомеханическую совместимость с живыми тканями и эффект памяти формы, способствующий интеллектуальности изделий) и нескольких биополимеров с различным лекарственным наполнением для производства малоинвазивных имплантационных изделий медицинского назначения типа «стент» самораскрывающегося дизайна, направленных на лечение онкологических заболеваний и повреждений сердечно-сосудистой, дыхательной, выделительной, гормональной и пищеварительной систем, с улучшенным комплексом механических и физико-химических характеристик и биосовместимостью с человеческим организмом, что обеспечит изготавливаемым из них имплантатам повышенный уровень эксплуатационных свойств, в том числе максимально увеличенный срок службы, биологическую безвредность, улучшенные механические характеристики, обеспечивающие возможность их работы в человеческом организме при повышенных нагрузках, лучшее совпадение по геометрическим параметрам с изогнутыми участками протезируемого органа и минимизирование травматического эффекта операции за счет уменьшения размеров в транспортном положении и уменьшения сечения механизма их доставки к восстанавливаемому органу, а также возможность локального терапевтического воздействия на поврежденный участок организма в течение заданного периода времени.

В качестве основы композита использовали никелид титана, полученный по новой, разрабатываемой в ИМЕТ РАН технология получения проволоки с диаметром зерна менее 100 нм, основанная на использовании комплексной схемы сочетания методов интенсивной обработки давлением и контролируемой многоступенчатой термической обработки на современном оборудовании. Методами полимеризации, литья из раствора и формования из расплава на подложке были получены полимерные биодеградируемые покрытия с лекарственными средствами. Полученные материалы были подвергнуты комплексу исследований структуры, физико-химических и биомедицинских свойств. Были использованы: растровая, просвечивающая и оптическая электронная микроскопия; исследования методом погружения в среды, моделирующие физиологические - фосфатно-солевой буфер с кислотностью 5,8, 6,3 или 7,4 и ТРИС-HCl буфер (pH=8,5) в течение 30 дней, с последующим определением оптической плотности растворов, для расчета количества выделенного вещества в зависимости от характера лекарственного средства (цефотаксим и линкомицин) и состава полимерного слоя.

Динамика выхода одного и того же вещества в зависимости от кислотности растворов сильно варьируется в зависимости от характера композита (большой или полностью отсутствующий разброс по концентрациям, различный характер роста и снижения выхода при переходе от одной pH к другой), выход цефотаксима происходит в течение 1-1,5 дней, линкомицина – 6-15 суток. Процентный показатель экстракции на 30й день понижается в ряду увеличения pH.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 14-29-10208.

Литература

1. 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.
2. 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.
3. 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 «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
4. 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.

ГИДРОДИНАМИКА КОМПОЗИТНОЙ КАПЛИ И СТЕПЕННОЙ ЖИДКОСТИ В МИКРОКАНАЛАХ С СУПЕРГИДРОФОБНОЙ СТЕНКОЙ

Вагнер С.А.[1], Патлажан С.А.[2], Кравченко И.В.[1]

[1]*Институт проблем химической физики РАН*

[2]*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

vagnerserge@gmail.com

В области микро – и нанотехнологий одним из наиболее активно развивающихся направлений является микрофлюидика, в рамках которой развиваются новые технологии использующие чрезвычайномалые объемы жидкости - от 10^{-9} до 10^{-18} л.. В рамках такого подхода создаются новые миниатюрные устройства, состоящие из сложной сети микроскопических каналов, которые позволяют проводить экспресс анализы минимального количества жидкой субстанции или создавать функциональные микрокапсулы. Такие устройства получили название лабораторий на чипе. Они получают все большее применение прежде всего в медицине, формацевтике и биологических приложениях.

С другой стороны, при проектировании таких устройств следует принимать во внимание ряд специфических особенностей, обусловленных микроскопическими размерами каналов. К ним относятся высокое гидродинамическое сопротивление, доминирование поверхностных сил, слабость конвективных потоков и малость чисел Рейнольдса. Это приводит к ряду фундаментальных проблем, на решение направлены усилилия научного сообщества. Одна из таких проблем связана с необходимостью понимания гидродинамического поведением капель в микроканалах. В особенности это касается композитных капель, состоящих из жидких ядра и оболочки. Последние могут служить моделью для изучения динамики лейкоцитов, эритроцитов, биологических клеток и разнообразных капсул для целевой доставки лекарственных препаратов. Другой круг задач диктуется необходимостью снижения высокого гидродинамического сопротивления в микроканалах. Одним из возможных решений этой проблемы является использование супергидрофобных (СГФ) покрытий. Такие покрытия представляют собой текстуру из микровыступов и впадин. Благодаря капиллярным эффектам жидкость над впадинами не соприкасается с твердой поверхностью (режим Касси). Это способствует возникновению эффективного скольжения жидкости и заметному падению гидродинамического сопротивления в микроканалахс СГФ стенкой. Особый интерес для представляет собой

задача о течение неньютоновской жидкости в микроканалах с СГФ стенкой. Вязкость таких жидкостей зависит от скорости сдвига, что особенно важно для медицинских и биологических приложений, поскольку физиологические жидкости, как правило, являются неньютоновскими.

В настоящем докладе представлены результаты компьютерного моделирования двух отмеченных проблем: 1) обсуждаются влияния стенок канала и структуры композитной капли на ее деформационное поведения и, 2) анализируются особенности течения степенной жидкости в микроканале с СГФ стенкой при течении сдвига.

Расчеты проводились в двухмерной ячейке высотой H и шириной L с периодическими граничными условиями при течении сдвига (Рис 1).. В двухмерную ячейку, заполненнуюсплошной средой вязкости μ_1помещалась композитная капля вязкостьями оболочки и ядпа μ_2 и μ_3, соответственно, и межфазными натяжениямиσ_{12}и σ_{23}Радиусы оболочки и ядра равны a и b, соответственно. Деформационное поведение капли описывается в терминах тейлоровской деформации $D = (C\text{-}B)/(C+B)$и угла ориентации (рис.1*а*). В работе исследуется влияние параметра конфайнмента $n = 2a/H$, капиллярного числа $Ca = \mu_1 Ua/\sigma_{12}$, отношения радиусов ядра и оболочки $k = a/b$. Вязкости и плотности фаз принимаются равными.

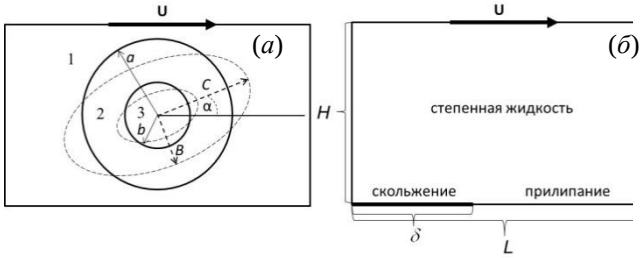


Рис. 1 (*а*) – расчетная ячейка для исследования композитной капли; (*б*) – Расчетная ячейка для иследования степенной жидкости над СГФ стенкой

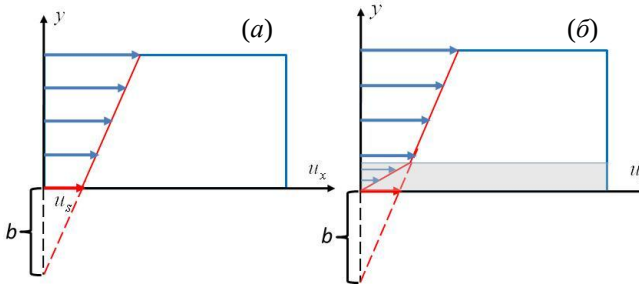


Рис. 2 Граничные условия скольжения: (*а*) – Условие Навье, (*б*) – Кажущееся скольжение за счет маловязкого слоя

Во втором исследовании рассматривалось течение степенной жидкости Каро-Ясудо, вязкость которой задается соотношением $\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \dfrac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a\right)^{\frac{1-n}{a}}}$. с параметрами, соответствующими полиакрилламиду (см. рис.4*в*). Параметры СГФ стенки: L – период поверхностной неоднородности (совпадает с шириной ячейки), δ – длина скользкого участка, $\varphi = \delta/L$. Такая постановка задачи соответствует течению сдвига над анизотропной СГФ стенкой поперек бороздок. Локальное скольжение описывается граничным условием скольжения Навье $U_s = l \cdot \partial U_x/\partial y$ где U_s- скорость скольжения жидкости, $\partial U_x/\partial y$-скорость сдвига на стенке, l – длина скольжения, получаемая путем интерполяции профиля скорости до пересечения с вертикальной осью(рис.2*а*). Отметим, что скольжение может возникать при наличии маловязкого слоя (рис. 3б). Поскольку СГФ стенка представляет собой чередование участков скольжения и прилипания, скольжение характеризуется при помощи эффективной длины скольжения. Она рассчитывается путем усреднения скорости течения и скорости сдвига на СГФ стенке по формуле $l^* = \langle U_s \rangle / \langle \partial U/\partial y \rangle$. В настоящей работе изучались особенности скольжения при различных отношениях H/L, доле скользких участков φ и скоростях сдвига $\dot{\gamma}$.

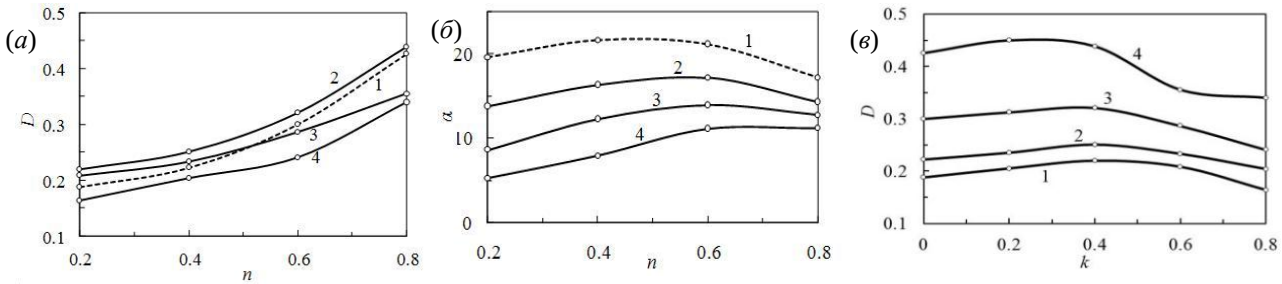


Рис. 3 (*а*) –Зависимость тейлоровской деформации *D* от параметра конфайнмета*n* (1 – *k*=0, 2 – *k*=0.2, 3 – *k*=0.6, 4 – *k*=0.8); (*б*) – Зависимость угла ориентации *α* от параметра конфайнмета*n*(1 – *k* = 0, 2 – *k* = 0.2, 3 – *k* = 0.6, 4 – *k* = 0.8); (*в*) – Зависимость тейлоровской деформации от отношения радиусов ядра и оболочки *k*(1–*Ca*=0.1, 2 – *Ca*=0.2, 3 – *Ca*=0.3, 4 – *Ca*=0.8).

Композитная капля. На рис.3 представлены зависимости тейлоровской деформации (*а*) и угла ориентации (*б*) от параметра конфайнметна *n*при различных капиллярных числах. Видно, что деформация капли увеличивается с ростом параметра конфайнмента равным отношению начального диаметра капли к высоте канала, тогда как угол ориентации изменяется немонотонным образом. Также изучалось влияние структуры капли (отношение *k* радиусов ядра и оболочки)на ее деформационное поведение. Результаты исследований представлены на рис. 3*в*. Кривые зависимости деформации от отношения радиусов *k* имеют максимум, при этом значение $k_{\max}$ уменьшается при с ростом капиллярного числа *Ca*. Такое немонотонное поведение объясняется наличием подпирающего эффекта со стороны ядра.

СГФ стенка. Степенная жидкость.На рис 4*а* представлен усредненный по периоду неоднородности профиль скорости течения в микроканале. Видно, что при течении степенной жидкости над СГФ стенкой наблюдается скольжение не только за счет супергидрофобности, но и за счет возникновения маловязкого пристенного слоя (кажущееся скольжение), вызванного зависимостью вязкости от скорости сдвига. Для корректного описания скольжения введена суммарная длина скольжения l^*_{sum} , которая

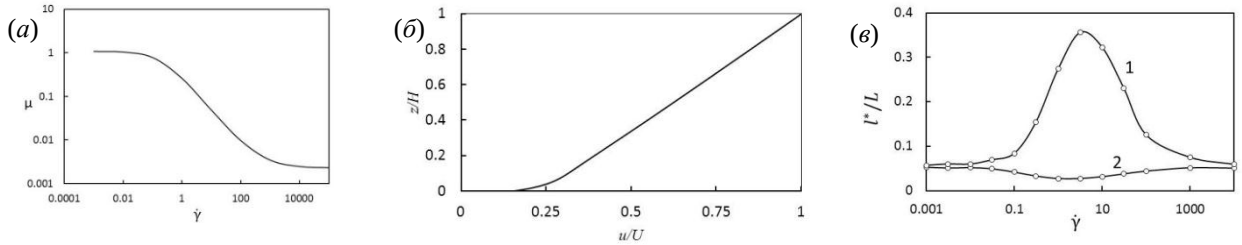


Рис. 4(*а*) – Усредненный профиль скорости по периоду неодородности СГФ стенки; (*б*) – Зависимость суммарной длины скольжения (1) и длины скольжения за счет СГФ стенки (2) от скорости сдвига; (*в*) – Зависимость вязкости от скорости сдвига (Модель Каро-Ясудо для полиакрилламида) учитывает оба типа скольжения.

Рис 4*б* показывает, что в области скоростей сдвига, соответствующих ньютоновскому поведению (рис.4*в*) суммарная длина скольжения резко возрастает в области промежуточных скоростей сдвига, тогда как «ньютоновская» длина скольжения связанная с СГФ стенкой, напротив, убывает. Такое поведение объясняется проявлением эффекта маловязкого слоя в области скоростей , при которых вязкость жидкости убывает степенным образом.

На рис. 5 показаны зависимости эффективной и суммарной длины скольжения от безразмерной высоты канала и доли скользких участков *φ*. Эффективная длина скольжения СГФ стенки увеличивается с ростом высоты канала и доли скользких участков. Она достигает предельного значения приблизительно при *H/L* = 0.5 (рис. 5*а*). Такое поведение

качественно согласуется с известнымирезультатами для ньютоновской жидкости. Суммарная длина скольжения также возрастает с увеличением высоты канала и доли скользких участков. Однако ее величина на несколько порядков выше, а предельное значение достигается при $H/L = 1$. (рис. 5*б*)

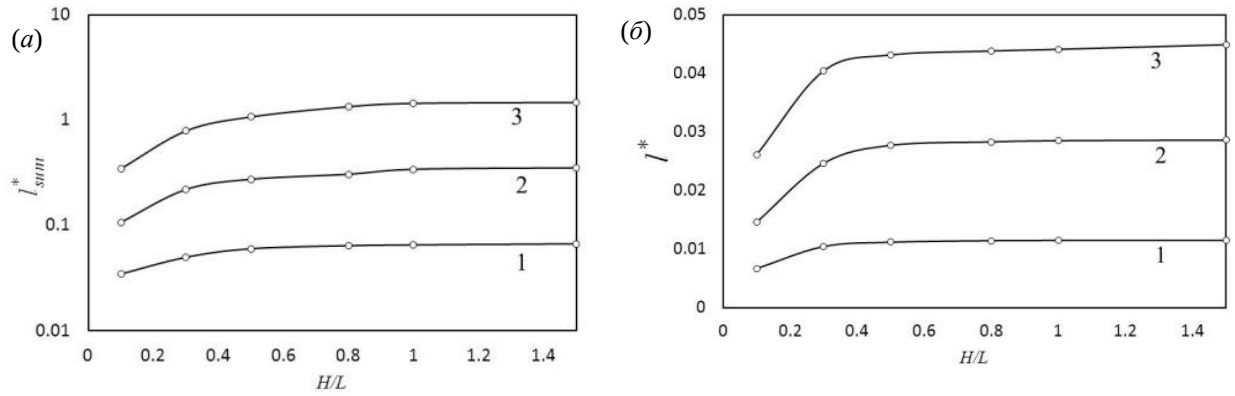


Рис. 5 Зависимости длины скольжения за счет СГФ стенки (*а*) и суммарной длины скольжения (*б*) от отношения высоты канала к периоду неоднородности H/L (1 – $\varphi = 0.25$, 2 – $\varphi = 0.5$, 3 – $\varphi = 0.75$)

НОВЫЕ МЕТОДЫ РЕЗОНАНСНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ БИОМАТЕРИАЛОВ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ОРГАНИЗМА НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ

Васин А.А., Классен Н.В.

ФГБУН «ИФТТ РАН», klassen@issp.ac.ru, alexcampeones@yandex.ru

Нами экспериментально обнаружен новый тип взаимодействия в водных суспензиях, которыми являются биожидкости человеческого организма, между тканеобразующими биополимерами (коллаген, ДНК и др.) и наночастицами неорганической природы, которое позволяет проводить неинвазивную реабилитацию одних биообъектов (например, хрящей или стенок сосудов) и избирательное уничтожение других (инфекционных патогеннов, злокачественных клеток и др.). Новый тип взаимодействия состоит в резонансном возникновении низкочастотных электрических колебаний (от 5 до 100 Гц) при воздействии на эти суспензии внешним переменным электрическим полем напряженностью порядка 200 В/см. Очень важным является тот факт, что в разных островках, даже удаленных друг от друга на расстояния, на порядок превышающие размеры самих этих островков, процессы переключения происходят синхронно с точностью, определяемой временным разрешением системы наблюдения (до пяти сотых секунды) (рис.1.).

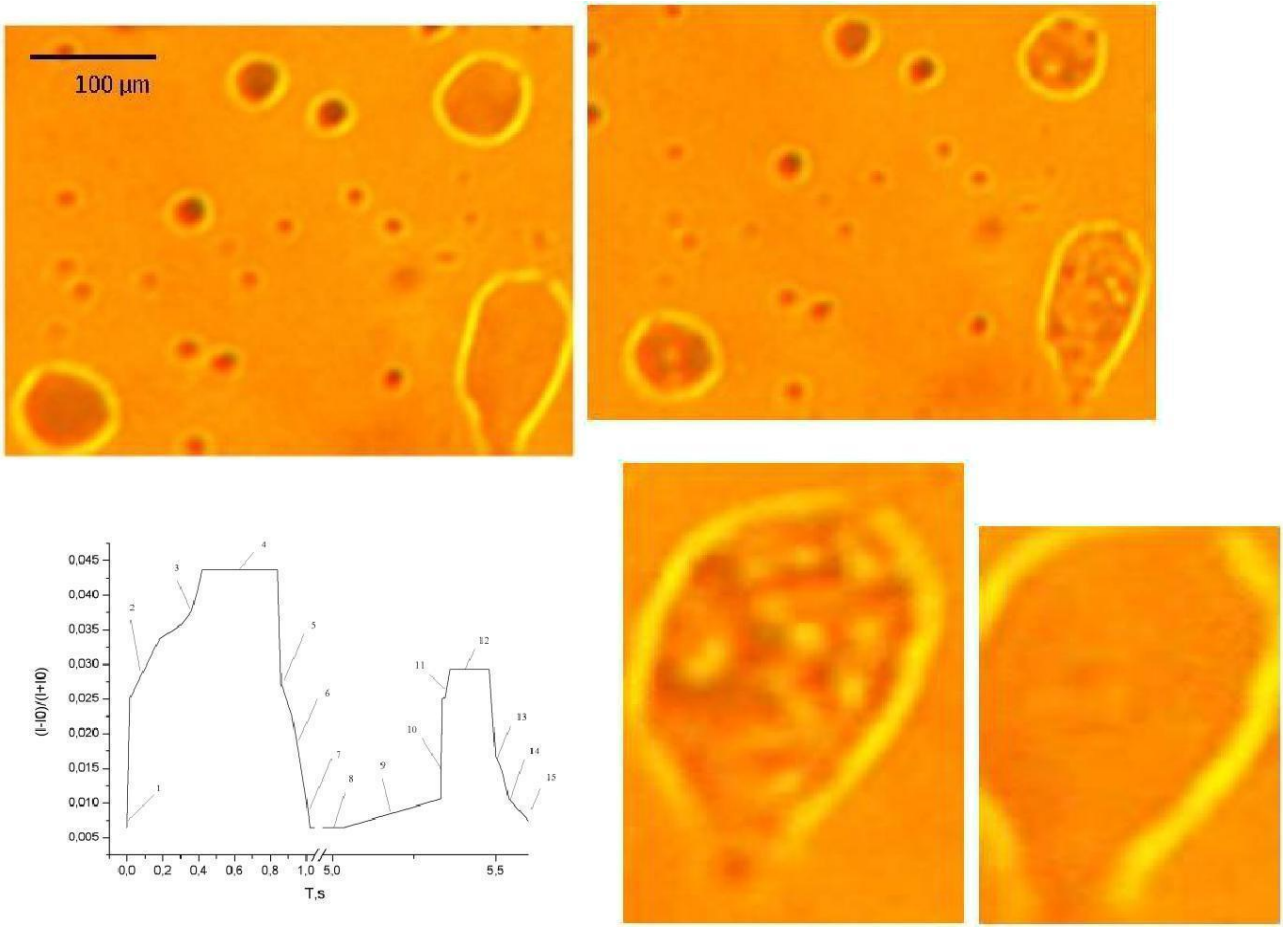


Рис.1. Синхронные переключения между удаленными друг от друга агломератами из биополимеров хитозана и наночастиц двуокиси кремния. На графике – временной ход степени контрастности агломератов.

Это взаимодействие обусловлено резким скачком диэлектрической проницаемости

на границе между свободной водой и гидратной, которая прикреплена к компонентам суспензии (рис.2).

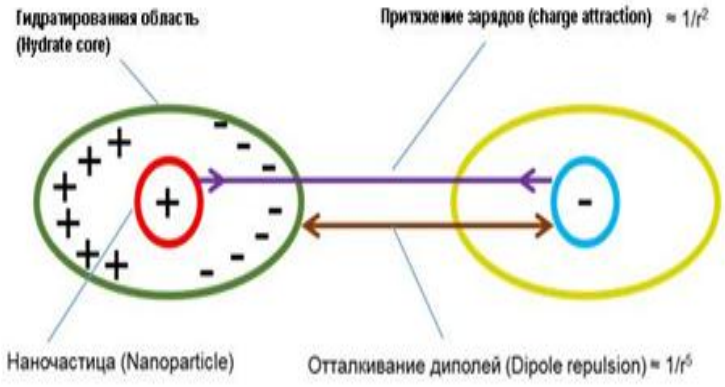


Рис.2. Схема формирования электростатического отталкивания между противоположно заряженными частицами в водной среде

На границе этой области со свободной водой из-за большого скачка диэлектрической проницаемости под действием внешнего поля формируется поверхностный заряд. Знак этого заряда на стороне гидрата, обращенной к источнику поля, совпадает со знаком заряда источника. Поэтому возникает отталкивание гидрата от источника поля. В частности, притяжение между двумя противоположно заряженными частицами в водной суспензии за счет их гидратации при уменьшении расстояния между частицами сменяется отталкиванием. Тем самым, гидраты должны выталкиваться из зоны сильного поля в сторону его ослабления. В частности, из пространства между электродами, закрепленными на предметном стекле оптического микроскопа (рис.3.), гидраты должны выталкиваться вверх – т.е. в направлении покровного стекла, что и наблюдается. Если частица или молекула, формирующая ядро гидрата, имеет электрический заряд, то на относительно большом расстоянии от электрода противоположного заряда она должна к нему притягиваться, вызывая частичное экранирование поля в задней по отношению к электроду зоне. Но по мере приближения к нему притяжение сменится отталкиванием. Поэтому частица должна остановиться на таком расстоянии от электрода, где сила обычного кулоновского притяжения равна силе отталкивания за счет поляризационного заряда на границе гидратированной области.

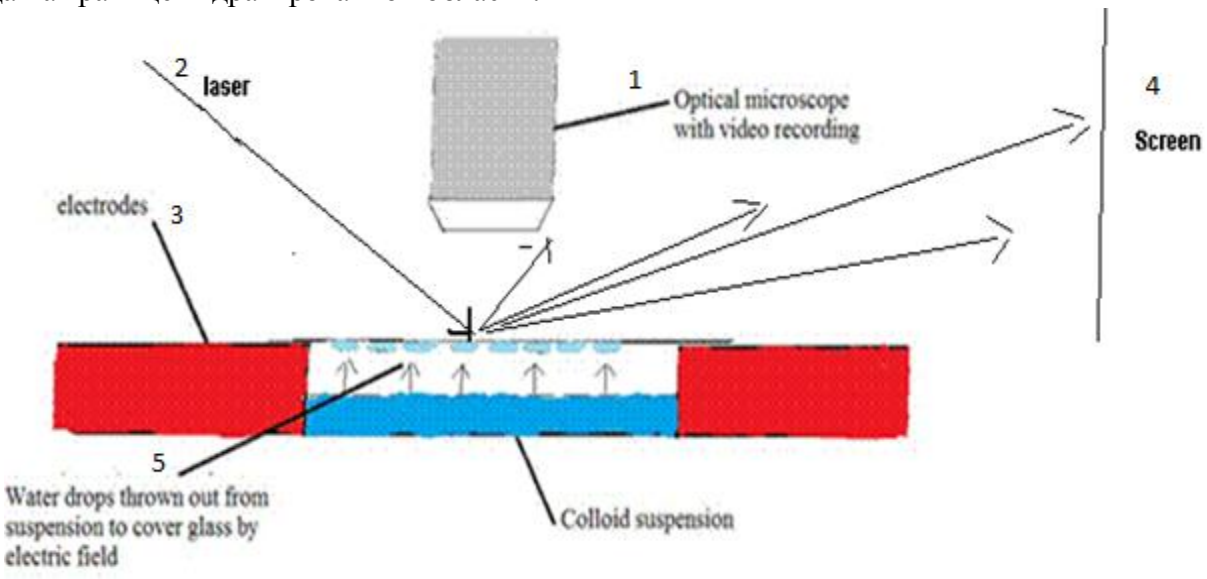


Рис.3. Схема экспериментальной установки.

В подтверждение приведенных выше рассуждений наблюдается формирование микропериодических структур с периодом 35-40 микрон (рис.4.), каждым элементом которой является образование-агломерат, напоминающее клетку, размером порядка 15-20 микрон. При скачкообразном переключении внутренней морфологии или при изменении внешних размеров у одного из таких агломератов в нем возникают резонансные автоколебания электрического поля, которые, распространяясь со световой скоростью, индуцируют аналогичные переключения у соседей того же состава. Такой новый и удивительный эффект наблюдался, в частности, и у одного из модельных объектов – одноклеточных грибов (дрожжей), которые при наложении внешнего переменного поля амплитудой 60В и качанием частоты в диапазоне 25-35 Гц, демонстрировали синхронные резонансные переключения, аналогично продемонстрированному на рис.1. Такие низкочастотные автоколебания продолжаются порядка 15-20 минут.

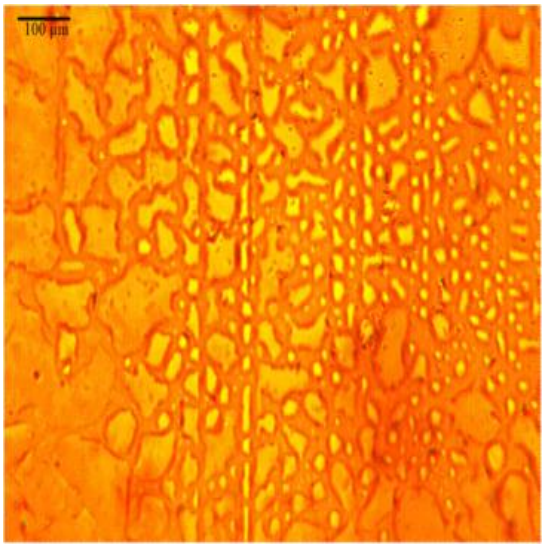


Рис.4. Образование микропериодических структур в системе chitosan – SiO_2

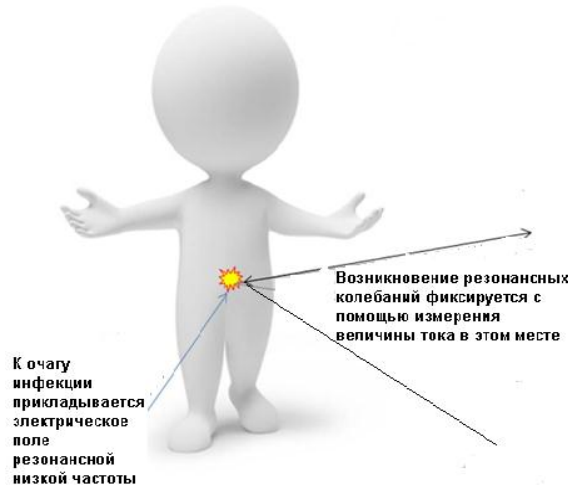


Рис.5. Схема локального воздействия на живой организм.

Таким образом, на основании приведенных выше экспериментальных результатов можно говорить о реализации нового механизма коммуникаций биоструктур - дальнодействующих синхронных коммуникациях между микрокомпонентами в живых системах. Важно подчеркнуть, что механизмы коммуникаций биоструктур на таком микроуровне до сих пор не выяснены.

В связи с этим возникают новые методы диагностики и терапии биоматериалов и биотканей живого организма, основанные на следующей идее: каждое биообразование внутри организма имеет свой набор резонансов, поэтому бесконтактное воздействие на ткани специально подобранным спектром частот электрического поля позволяет перестраивать структуру биотканей за счет избирательной раскачки отдельных компонентов при широком спектре заболеваний (инфекционных, онкологических и т.д.). Процедура разрушения конкретного патогена состоит из двух стадий: сначала в моделирующей среде in vitro определяются его резонансные частоты, а затем очаг локализации этого патогена внутри организма обрабатывается in vivo электрическим полем с одной из подобранных ранее частот. Патогены будут уничтожаться адресно точно подобранными резонансными частотами. Обработка резонансным электрическим полем продолжается до полного разрушения патогена, которое определяется по исчезновению резонансного отклика от обрабатываемого очага инфекции.

Другим медицинским применением данной технологии может служить диагностика и лечение поврежденных костных тканей, суставов, позвоночника и др., которая в данном

случае будет работать следующим образом: в район поврежденной области вводится биожидкость (хорошо совместимая с организмом, например, коллоидный раствор коллагена) и неорганические наночастицы с известными резонансными частотами, а затем организуется локальное воздействие электрическим полем необходимой нам частоты, которое будет обеспечивать ускоренное заживление поврежденного участка путём формирования прочной периодической структуры в поврежденной области.

Кроме того, развитие данной методики в перспективе может являться основой ранней диагностики различных заболеваний: врач, имея характерные наборы спектров резонансных частот для каждой болезни и сканируя подлежащие диагностике участки организма электрическими полями малых амплитуд, под частотной зависимости их электрического отклика сможет определять наличие и степень развития той или иной патологии.

НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА МЕДИЦИНСКОГО И БЫТОВОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Кабачков Е.Н., Балихин И.Л., Бакаев В.А., Берестенко В.И., Вершинин Н.Н., Куркин Е.Н.

Россия, г. Черноголовка, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

vernik@icp.ac.ru, gurov@icp.ac.ru

В последние годы во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию новых материалов для наиболее эффективного фотокаталитического метода очистки воздуха, в основе которого лежит разрушение молекулярных примесей кислородом воздуха на поверхности катализатора (диоксид титана) под действием ультрафиолетового (УФ) облучения. Основными продуктами окисления являются углекислый газ и вода. Помимо уничтожения токсичных органических примесей, фотокаталитический метод обеспечивает также обеззараживание воздуха от патогенных микроорганизмов. На сегодняшний день в коммерческих масштабах системы очистки воздуха могут применяться во многих гражданских сегментах рынка, среди которых следует выделить очистку воздуха:

- в помещениях медицинских учреждений;
- в бытовых и офисных помещениях.

По данным исследований «Экспертной рабочей группы по изучению нозокомиальных инфекций» (ЭРГИНИ) в 2013 году в лечебных учреждениях России частота внутри больничных инфекций составила 7,61 %. Поэтому важное место в профилактике вторичных заражений занимают меры, направленные на снижение микробиологической загрязненности воздуха в больницах. Кроме традиционных способов обеззараживания воздуха в медицинских помещениях [1] хорошие перспективы имеет применение фотокаталитического метода очистки воздуха, который требует повышения эффективности обеззараживания воздуха. Задача по повышению эффективности фотокаталитического метода может быть решена за счет модификации диоксида титана [2-5] и совершенствовании конструкции очистителя воздуха.В ряду экологических проблем, присущих больших городам, загрязнение воздуха стоит на особом месте. Выбросы в атмосферу отходов промышленных предприятий, автомобильного транспорта, широкое использование в строительстве синтетических материалов, выделяющих токсичные газообразные компоненты, наносят непоправимый вред здоровью населения. Борьба с загрязнением атмосферы городов в целом является чрезвычайно затруднительной и дорогостоящей задачей, однако существуют доступные способы очистки воздуха внутри жилых и офисных помещений, где люди проводят значительную часть своего времени. Для этого используются различного рода воздухоочистители, которые сегодня можно

приобрести в широкой продаже. Однако не все газы эффективно окисляются при действии УФ облучения на чистом диоксиде титана. В частности фотокаталитический метод очистки воздуха от угарного газа (CO) на чистом диоксиде титана малоэффективен. Кроме того при высокой концентрации спиртов, кетонов и других органических примесей, вирусов и бактерий в воздухе может происходит не полное окисление с образованием побочных токсичных продуктов таких, как CO. Нами разработаны эффективные нанокатализаторы CO на основе модифицированного диоксида титана для для применения в фотокаталитических системах очистки воздуха [6-8].

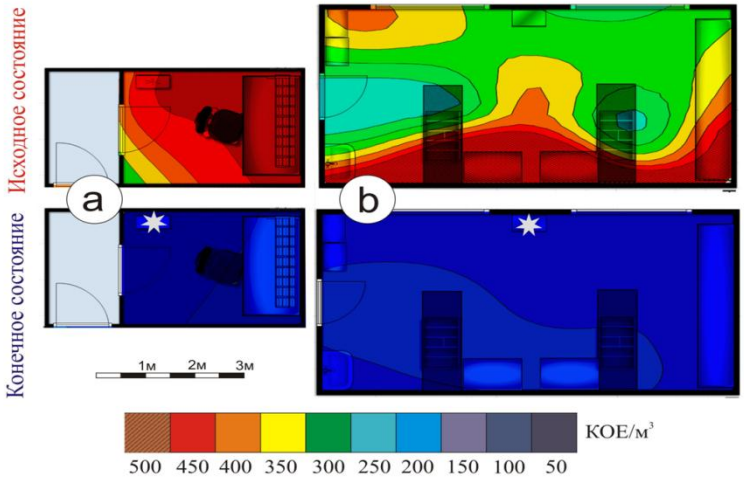


Рис.1. Сравнительная картина распределения концентрации микрофлоры через 24 часа после включения очистителей воздуха TIOKRAFT

В экспериментах по очистке воздуха от микробиологических загрязнений испытывали два прибора TIOKRAFTVL-40 иVR-400-A на основе разработанных нами катализаторов. Испытания проводились в операционной вивария ИПХФ РАН, лаборатории микологии Всероссийского центра карантина растений и отделении кардиореанимации Московской городской клинической больницы № 70. Определялось количество колониеобразующих единиц в зависимости от времени работы воздухоочистителя. На рис.1 и рис. 2 представлены результаты эксперимента.

В результате работы прибора VL-40 (рис.1) наблюдается более чем десятикратное снижение концентрации КОЕ в воздухе. На рис.2 показаны результаты очистки воздуха в отделении реанимации площадью 160 м^2 воздухоочистителемVR-400-A, отработавшим 5 суток с производительностью 120 м^3/ч. Проведенные испытания также демонстрируют снижение концентрации микроорганизмов более чем в 10 раз.

Проведенные испытания фотокаталитических рециркуляторов воздуха TIOKRAFT на основе патентованного пористого стеклянного носителя показали их высокую эффективность не только по уничтожению содержащихся в воздухе ЛОС, но и по обеззараживанию помещений различного типа от любой микрофлоры, распространяющейся по воздуху внутри помещений.

Без использования УФ — рециркуляторов с жеским излучением диапазона С (254 нм) степень бактериальной обсемененности воздуха в помещениях различного типа может быть снижена более чем на порядок применением фотокаталитических обеззараживателей воздуха.

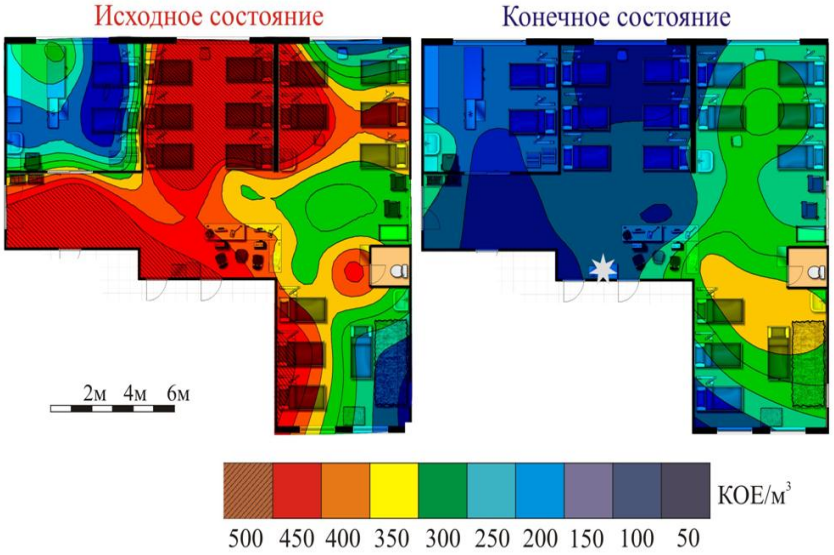


Рис.2 Снижение концентрации типичных бактерий в блоке кардиореанимации через 5 суток после включения воздухоочистителя VR400A

На рис.3 и рис. 4 показаны результаты испытаний катализаторов для бытовых помещений. Состав катализатора: 3 вес.% SiC +3,3 вес.% Pd + остальное TiO_2 (графики 2 и 3). Состав катализатора (график 1): 3 вес.% наноалмаз +3,3 вес.% Pd + остальное TiO_2.Размер частиц: наноалмаз – 4-6 нм, SiC – 10-12 нм. TiO_2 – марки Hombikat (Germany).Объем испытательной камеры: 300 литров. Масса катализатора: 1,8 г. По сравнению с чистым диоксидом титана, содержащим кластеры палладия, скорость окисления CO на модифицированных катализаторах выше в 3-4 раза.

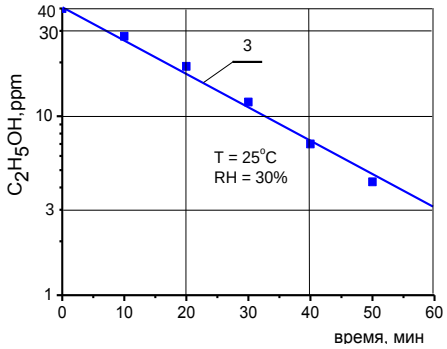


Рис.3. Кинетика окисления этанола

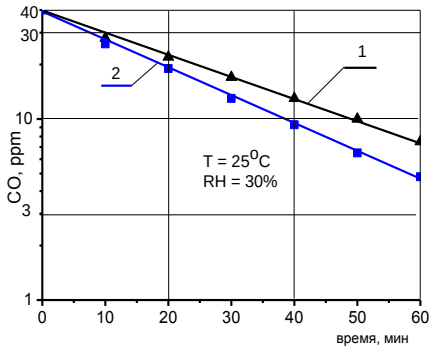


Рис.4. Кинетика каталитического окисленияCO

Разработаны и испытаны катализаторы в устройствах фотокаталитической очистки воздуха TIOKRAFT, которые показали высокую эффективность очистки воздуха от аэрозольных наночастиц и бактерий в медицинских учреждениях, а также токсичных газов в бытовых помещениях, включая монооксид углерода. Устройства очистки воздуха на основе новых материалов могут быть рекомендованы в медицинских учреждениях, в первую очередь, с целью снижения уровня внутрибольничных инфекций.

Литература

1. Кабачков Е.Н. Чистота воздуха в специализированных помещениях больницы и возможность ее коррекции // Материалы конференции ГКБ №54.pdf. , 2013. С. 5–11.
2. Le, T. S., Ngo, Q. B., Nguyen, V. D., Nguyen, H. C., Dao, T. H., ENKabachkov &Balikhin, I. L. (2014). Photocatalytic equipment with nitrogen-doped titanium dioxide for air cleaning and disinfecting. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 5(1), 015017.

3. Le, T. S., Dao, T. H., Nguyen, D. C., Nguyen, H. C., & Balikhin, I. L. (2015). Air purification equipment combining a filter coated by silver nanoparticles with a nano-TiO_2 photocatalyst for use in hospitals. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*,*6*(1), 015016.
4. Kabachkov, E. N., Kurkin, E. N., Nadtochenko, V. A., & Terent'ev, A. A. (2010). Fourier transform infrared spectroscopic study of the photocatalytic degradation of cancerous cells on titanium dioxide. High Energy Chemistry, 44(5), 426-430.
5. Кабачков Е.Н., Балихин И.Л., Першин А.Н. Патент РФ на изобретение № 104460. Очиститель воздуха с фотокаталитическим фильтром // 2011.
6. Нанокатализатор и способ его получения/ Н. Н. Вершинин, О.Н. Ефимов, В.А. Бакаев, И.И. Коробов// Патент РФ на изобретение № 2411994 от 20.02.2011 г.
7. Detonationnanodiamondsascatalystsupports/N.N. Vershinin, O.N. Efimov, V.A. Bakaev, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, A.A. Sitnikova, A.Ya. Vul//*Fullerenes,NanotubesandCarbonNanostructures,* 2011, 19: 1, P. 63-68.
8. Н.Н.Вершинин, В.А. Бакаев, И.Л. Балихин, В.А. Бакаев, О.Н. Ефимов, Е.Н. Кабачков, В.Н. Торбов, Е.Н. Куркин «Нанокатализаторы для каталитической и фотокаталитической очистки воздуха от токсичных газов в бытовых помещениях » с. 166-167, в сборнике материалов (Том 1) докладов II Российского конгресса по катализу , 2-5 октября 2014 г., г. Самара.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕt-ZrO_2СКЛЕТКАМИ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Ковалько Н.Ю.[1], Калинина М.В.[1], Морозова Л.В.[1], Блинова М.И.[2], Колобов К.А.[1], Шилова О.А.[1,3]

[1]Россия, г. Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
[2]Россия, г. Санкт-Петербург, Институт цитологии РАН
[3]Россия, г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И.Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»
kovalko.n.yu@gmail.com

В процессе разработки биосовместимых материалов, применяемых в качестве имплантатов, существенную роль играет поведение материала при взаимодействии с живым организмом. В настоящее время наибольшей популярностью пользуются металлические и металлокерамические конструкции благодаря низкой стоимости. Однако, такие имплантаты имеют ряд существенных недостатков: вызывают аллергию и отторгаются организмом, подвержены коррозии, быстро изнашиваются, требуя частой замены и вызывая дискомфорт. В связи с этим все большую актуальность приобретают биоинертные керамические имплантаты на основе *t*-ZrO_2. Керамические конструкции из диоксида циркония полностью совместимы с организмом человека, гипоаллергенные, легкие и долговечные.

Основная задача данной работы заключалась в исследовании характера смачиваемости керамики неорганическими и биологическими жидкими средами, а так же в изучении взаимодействия с клетками живых организмов.

В ходе работы были получены керамические образцы на основе твердого раствора *t*-ZrO_2 по инновационной технологии, разработанной в Лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН [1,2].

Синтез нанодисперсных порошков в системе ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 осуществляли методом химического осаждения гидроксидов циркония, иттрия и церия из азотнокислых растворов солей водным раствором аммиака.

Спекание нанодисперсных порошков на основе t-ZrO_2 в виде спрессованных

компактов (рис. 1.) проводили в интервале температур 1100–1350°С с изотермической выдержкой в течение 2 ч.

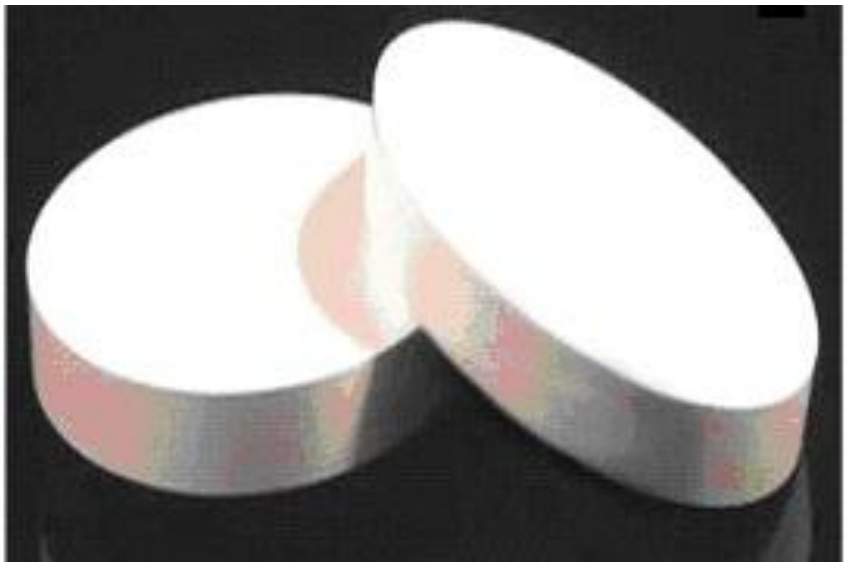


Рис. 1. Внешний вид нанокерамики на основе t-ZrO_2после обжига при 1350°С (2 ч).

На процесс остеоинтеграции внедряемогоматериала в живой организм влияет целый комплекс свойств: морфология поверхности, микроструктура и др. В связи с этим, одним из критериев биосовместимости керамики является оценка характера смачивания материала с помощью метода гониометрии.

В качестве жидких сред были выбраны: физиологический раствор 0,9%-го NaCl и SBF-раствор («synthetic body fluid»), имитирующий по составу плазму крови (табл.1.).

Таблица 1. Сравнение ионных концентраций в составе плазмы крови и SBF-растворе (synthetic body fluid), имитирующем плазму крови.

Ион	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Плазма крови, (моль/л)	142.0	3.6-5.5	1-1.5	2.1-2.6	95-107	27.0	1.0	0.65-1.45
SBF-раствор, (моль/л)	142.0	5.0	1.0	2.5	126.0	10.0	1.0	1.0

Полученные результаты свидетельствуют о лиофильности материалов на основе *t*-ZrO_2, что приводит к повышению адгезии белков, необходимых для протекания контактного остеогенеза. (рис.2 а,б.).

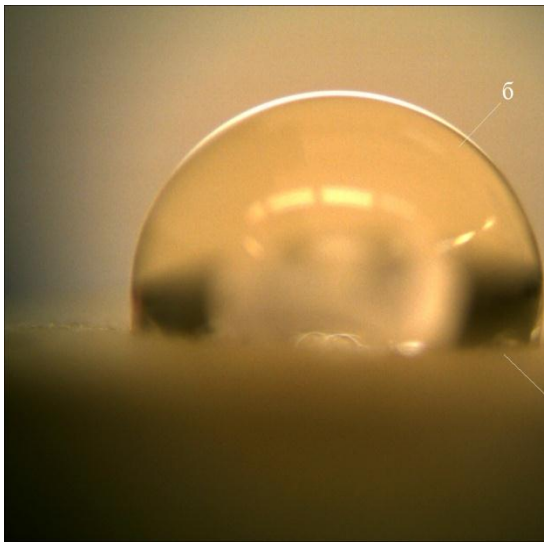


Рис.2 а. Смачиваемость материала на основе t-ZrO_2 SBF-раствором в начальный момент измерений. а- поверхность образца материала, б – капля SBF-раствора на поверхности

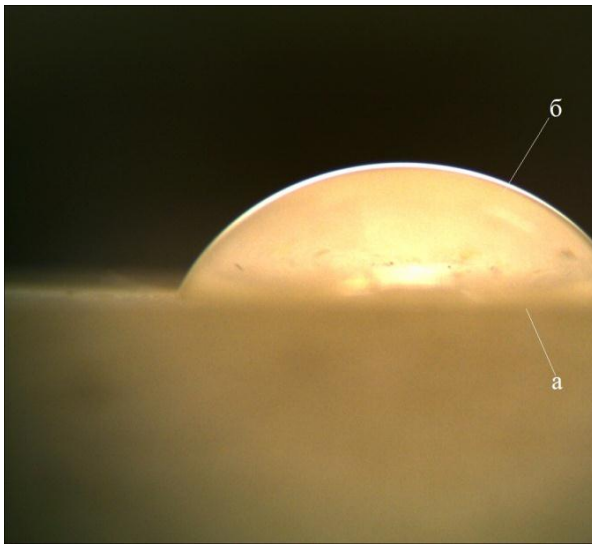


Рис.2 б. Смачиваемость материала на основе t-ZrO_2 SBF-раствором по истечении 7 минут после нанесения жидкости. а-поверхность образца материала, б – капля SBF-раствора на поверхности.

Совместно с Институтом цитологии РАН проведены исследования цитотоксичности керамики на основе *t*-ZrO_2 с использованием клеток живых организмов: культивируемой клеточной линии CHO-K1 (клетки яичника китайского хомяка) и дермальных фибробластов человека.

О действии материала на клетки в процессе культивирования судили по их морфологии, т.е. по внешнему типу клеток, методом прижизненного наблюдения под инвертированным микроскопом в процессе культивирования. Состояние клеток фиксировали методом фотографирования. Клетки, культивируемые на питательной среде, контактировавшей с тестируемым материалом, морфологически не отличались от клеток, выросших в контроле (Рис.3 а,б).

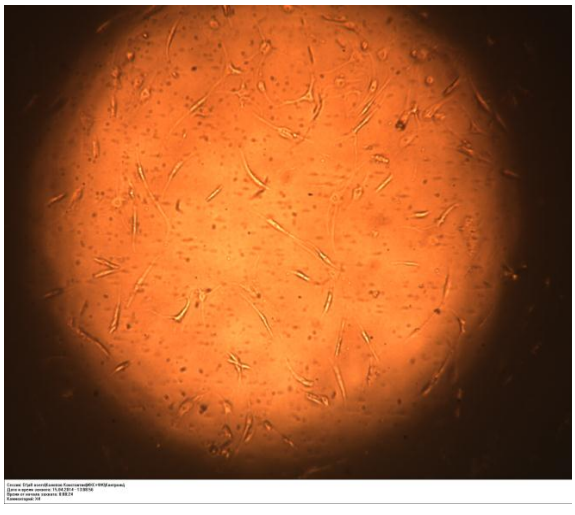


Рис. 3.а. Контрольный образец.

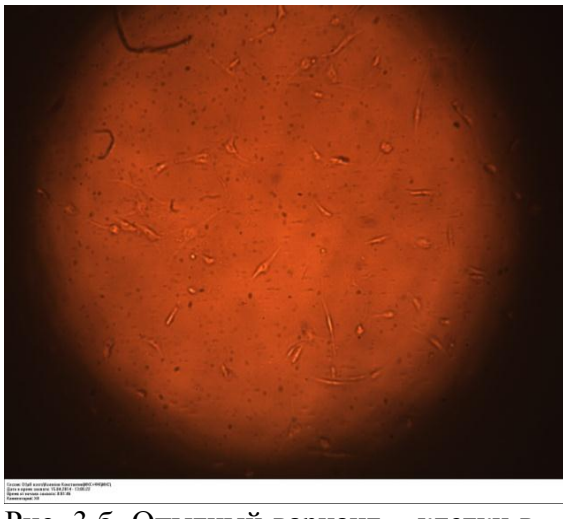


Рис. 3.б. Опытный вариант – клетки в среде, контактировавшей с материалом.

В результате проведенных исследований не обнаружено морфологических различий между клетками контрольного образца и клетками, культивируемыми в среде, контактировавшей с материалом. Таким образом, тестируемый материал не выделяет в питательную среду компонентов, влияющих на адгезию и распластывание клеток.

По результатом изучения поверхности образцов с помощью сканирующей электронной микроскопиивыявлено, что клетки адгезируют на поверхности материала, распластываются и пролиферируют, образуя клеточный слой (Рис.4 а,б).

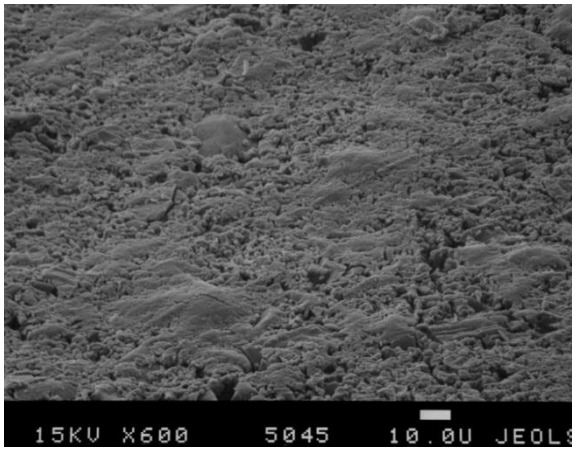


Рис.4 а. Контрольный образец материала без клеток. Ув. х 600

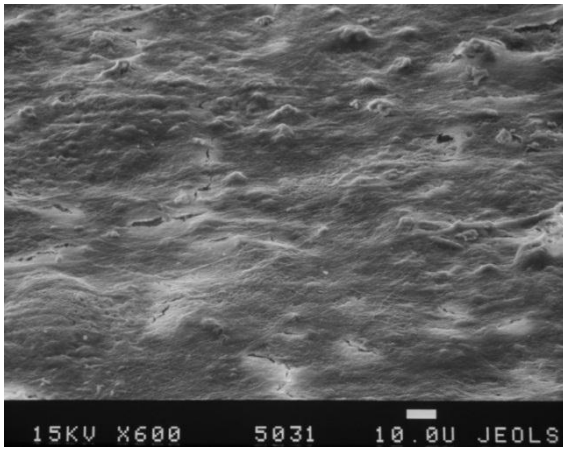


Рис. 4 б. Слой клеток на поверхности образца материала. Ув. х 600

Результаты выполненных экспериментов свидетельствуют об отсутствии токсического влияния композитного материала на жизнедеятельность клеток. Полученные экспериментальные данные подтверждают биосовместимость керамики на основе диоксида циркония,что позволяет прогнозировать возможность быстрой интеграции изучаемого керамического материала в организме человека, не вызывая отторжения.

Литература

1. Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности. // Физ. и хим. стекла. 2014. Т. 40. №. 3. С.462-468.
2. Шилова О.А., Калинина М.В., Морозова Л.В., Ковалько Н.Ю. Способ получения керамики на основе диоксида циркония для реставрационной стоматологии. Патент №2536593.

ТРИЭТАНОЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СОЛЯМИ Ag (I)

Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.

Россия,Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, kondratencko.iulia@yandex.ru

Известно, что создание лекарственных препаратов и материалов для медицины и сельского хозяйства на основе производных триэтаноламина атранового строения крайне перспективно ввиду их высокой биологической активности и нетоксичности [1, 2]. Особо перспективным для создания материалов с ярко выраженным бактерицидным действием является дизайн соединений, сочетающих в одной молекуле металл в ионной форме, биологически активные кислоты (бензойная, коричная, салициловая, щавелевая и др.) и биогенные этаноламины. К таким соединениям относятся: триэтаноламмониевые соли протонных кислот – протатраны (рисунок 1 а, X – анион протонной кислоты) и комплексы ионного строения триэтаноламина с солями переходных металлов(рисунок 1 б,в, X - анион карбоновой кислоты, M = Cu, Zn, Coи др.).

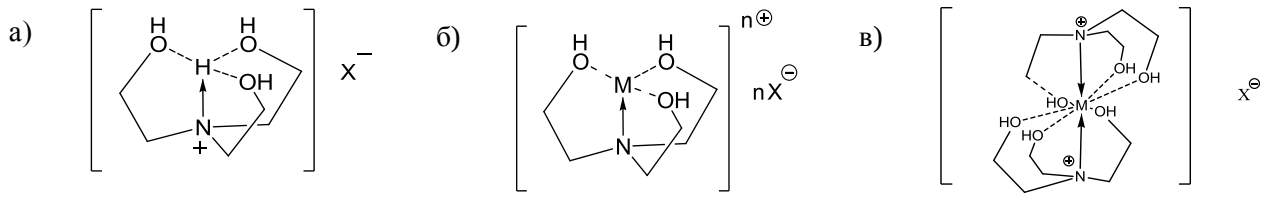


Рис. 1. Строение соединений атрановой структуры.

Для получения потенциально биологически активных соединений были синтезированы триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот (никотиновой, коричной, бензойной, салициловой, яблочной, лимонной, янтарной, малоновой, щавелевой кислот), обладающие в своей совокупности широким спектром действия (антибактериальное, противомикробное, антисептическое, антитоксическое, противоопухолевое и др.).Соли были получены по реакции взаимодействия триэтаноламина с соответствующей карбоновой кислотой в среде метанола кипячением реакционной смеси в течение 1часа.Состав полученных соединений был подтвержден данными элементного анализа, а их строение было исследовано методами ИК спектроскопии и рентгеноструктурным анализом (РСА).

В ИК спектрах триэтаноламмониевых солей наблюдаются широкие полосы валентных колебаний ν(OH) в области 3360-3060 $см^{-1}$, обусловленные колебаниями трех гидроксильных групп катиона, атомы кислорода которых участвуют в образовании водородных связей с атомом водорода группы $N^{+}H$, а атомы водороды при них - с анионом X^{-}.Из литературных данных известно [3, 4], что степень и способ взаимодействия между протатрановым катионом и анионом отражаетсяна частотах симметричных и антисимметричных колебаний ν(COO^{-}). Разность между этими значениями (Δν) используется для определения особенностей структуры молекулы: Δν > 200 $см^{-1}$ свидетельствует о значительной ассиметрии карбоксильной группы, тогда как Δν < 200 $см^{-1}$ указывает на ее относительную симметрию [4]. Было обнаружено, что для триэтаноламмониевой соли щавелевой кислоты Δν составляет 230 $см^{-1}$ (1640 $см^{-1}$, $\nu_{as}(COO^{-})$ и 1410 $см^{-1}$, $\nu_{s}(COO^{-})$), что обусловлено значительной асимметрией карбоксильной группы. Для триэтаноламмониевой соли малоновой кислоты Δν составляет 170 $см^{-1}$, что наоборот указывает на относительно симметричное связывание карбоксилат-аниона. Исследования методом РСА подтвердили заключения, сделанные с помощью ИК спектроскопии (рисунок 2).

Так, в триэтаноламмониевой соли щавелевой кислоты один атом кислорода оксалат-аниона образует две водородные связи: с ОН-группой катиона и с другой молекулой оксалат-аниона, а второй атом кислорода связан только с одной ОН-группой катиона (*рисунок 2 а*). В триэтаноламмониевой соли малоновой кислоты каждый атом кислорода карбоксильной группы образует по две водородных связи: один – с двумя ОН-группами двух катионов, а второй – с катионом и с малонат-анионом (рисунок 2 б).

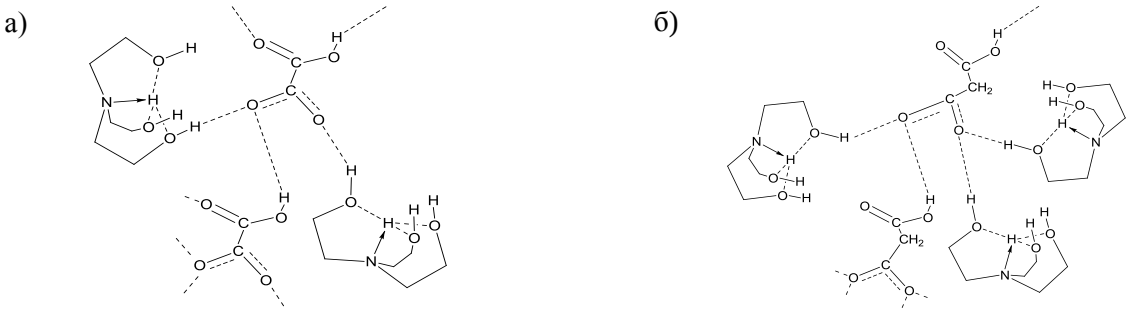


Рис. 2. Анион-катионные взаимодействия в триэтаноламмониевых солях а) щавелевой кислоты и б) малоновй кислоты

Из литературных данных известно [3, 5], что триэтаноламмониевый катион имеет трициклическую атрановую структуру, замкнутую тремя внутримолекулярными трифуркационными водородными связями (рисунок 1 а). Однако РСА одного из синтезированных протатранов – протатрана янтарной кислоты ($(N^+H(CH_2CH_2OH)_3)_2 \cdot ^-OOCCH_2CH_2COO^-$), показал, что могут образовываться катионы иного строения, в которых одна из ветвей (CH_2CH_2OH) не участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи с атомом водорода (рисунок 3). По данным РСА в таком катионе две ветви CH_2CH_2OH образуют по одной водородной связи с сукцинат-анионом, при этом третья ветвь связана двумя водородными связями с анионом и с NH^+-группой другого катиона, в результате чего происходит ее отклонение в противоположную сторону от атома водорода HN^+-группы. При этом протатраны малоновой и щавелевой кислот по данным РСА образуют катионы структуры, изображенной на рисунке 1 а.

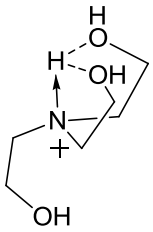
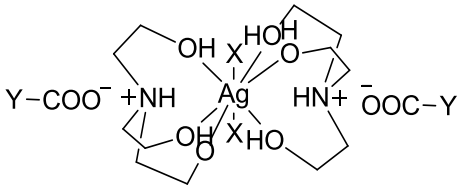
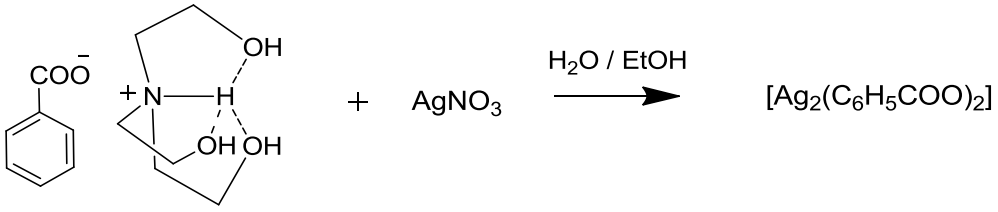


Рис. 3. Строение катиона в триэтаноламмониевой соли янтарной кислоты.

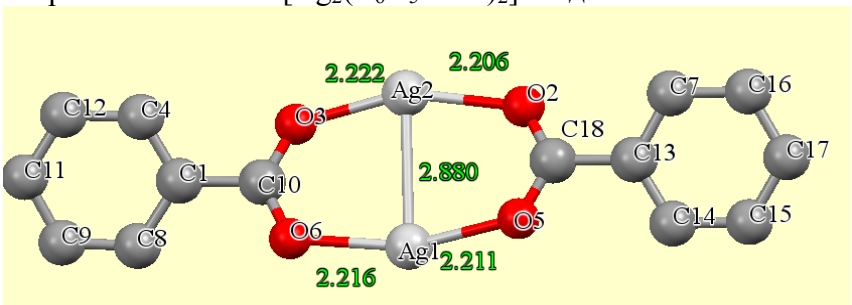
С целью получения ранее неизвестных биологически активных внутрикомплексных металлосодержащих соединений было исследовано взаимодействие триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот с неорганическими солями Ag (I). Основываясь на ряде работ [6, 7], посвященных получению комплексов этаноламинов с солями Cu (II), Co (II), Zn и др., продуктами реакции взаимодействия триэтаноламмониевых солей с солями Ag (I) должны были стать комплексные соединения следующего предполагаемого строения (X = Hal, Y-COO^- - анион карбоновой кислоты):



Однако было обнаружено, что при добавлении солей серебра (I) к раствору триэтаноламмониевой соли карбоновой кислоты в среде полярного растворителя (вода, спирт) происходит обменная реакция с образованием нерастворимых солей Ag (I) (на примере триэтаноламмониевой соли бензойной кислоты):



Строение димерного комплекса $[Ag_2(C_6H_5COO)_2]$ по данным РСА:



Исследования методом РСА выполнены в ресурсном центре

«Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ, ИК-спектры сняты в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ.

Литература

1. Воронков М.Г., Расулов М.М. // ХФЖ. 2007. Т. 41. № 1. С. 3-7.
2. Адамович С. Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н., Воронков М.Г. // Изв. РАН. Сер.хим. 2012. № 6. С. 1246-1247.
3. Воронков М.Г., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н., Чипанина Н.Н, Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Кочина Т.А., Вражнов Д.В., Литвинов М.Ю. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 1817
4. Deacon G.B., Phillips R.J. // Coord. Chem. Rev. 1980. Vol. 33. P.227.
5. Старова Г.Л., Фундаменский В.С., Семенова Н.В., Воронков М.Г. // ДАН СССР. 1981. Т.260. № 4. С. 888 - 892.
6. Adamovich S.N., Kuznetsova G.A., Kashik T.V., Zykova E.V., Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N., Voronkov M.G. // Russ. J. of Gen. Chem. 2008. Vol. 78. № 9. P. 1754–1759.
7. Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кашик Т.В., Зыкова Е.В. и др. // ЖОХ. 2008. Т.78. (9). 1523-1528

ПОЛИМОРФИЗМ ХИТОЗАНА: КЛЮЧ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТРУКТУРЫ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кононова С. В.[1], Баклагина Ю.Г.[1], Петрова В.А.[1], Скорик Ю.А.[1], Кручинина Е.В.[1],ОреховА.С.[2],Клечковская В.В.[2]

[2]Россия, ФГБУН Институт Кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова,
[1]Россия, ФГБУН Институт Высокомолекулярных Соединений Российской Академии Наук,
membrane@hq.macro.ru

Хитозан (**ХЗ**), 2-амино-2-дезокси-β-D-глюкан, образующийся при дезацетилировании природного полисахарида хитина, вызывает широкий интерес специалистов в области разработки новых полимерных материалов.Благодаря биосовместимости с тканями человека, низкой токсичности, способности усиливать регенеративные процессы при заживлении ран,биодеградируемости, материалы на его основе востребованы в медицине.Как и целлюлоза, хитин, хитозан и ихпроизводные обладают волокно- и пленкообразующими свойствами.Наличие электронодонорных амино- и гидроксильныхгрупп, широкие возможности введения различныхионогенных групп кислотного и основного характераделают производные хитина и хитозана весьма перспективными для использования в биотехнологии, а также хроматографии. В отличие от хитина,хитозан хорошо растворяется в разбавленных растворах кислот (образование поликатиона), способен формировать комплексы с ионами металлов и другие.Интерполимерные комплексына основе хитозана, образующиеся при взаимодействии макромолекулпротивоположно заряженных полиэлектролитов характеризуются высокой гидрофильностью, что позволяетиспользовать их в качестве эффективных флокулянтов,структурообразователей, а в виде пленок - в качестве полупроницаемых мембран и покрытий[1,2].

Известно, что свойства формируемых из хитозана или его композитов пленок зависят от используемых при их получении растворителей, от состава, а также от условий пред- и пост- формования [1]. Важную роль играет также природный источник хитина, используемого при получении хитозана. Все эти факторы определяют не только степень кристалличности полимера, но и структуру его кристаллов.

Хитин представляет собой линейный полимер, неразветвленные цепи которого состоят из элементарных звеньев 2-ацетамидо-2-дезокси-D-глюкозы, соединенных 1,4-β-гликозидной связью. Между строением хитина и целлюлозы прослеживается аналогия, однако, в отличие от целлюлозы, в качестве заместителя у второго углеродного атома элементарного звена имеется не гидроксильная, а ацетамидная группа. При этом макромолекулы нативного (природного) хитина обычно содержат небольшое количество звеньев со свободными первичными аминогруппами. Молекулярная и конформационная структурахитозанатакже подобнаструктуре целлюлозы, новторичные гидроксилы большей частью заменены аминогруппами (более 50 % остатков глюкозамина) в сочетании с ацетилированными аминогруппами (Рис.1).

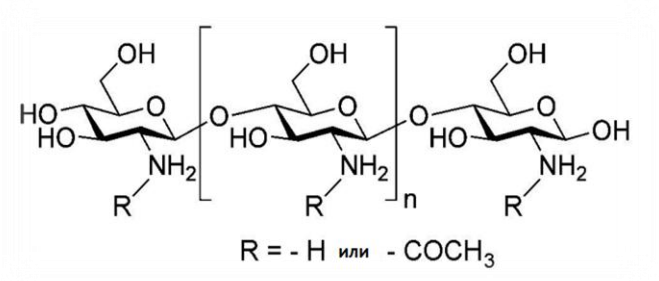


Рис.1. Строение нативного хитина или хитозана (в зависимости от соотношения количества групп R = –Ни R =–$COCH_3$).

Транс-расположение в элементарном звене макромолекулы хитина заместителей (ацетамидной и гидроксильной групп) у С(2) и С(3) обусловливает значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп, в том числе и в условиях щелочного гидролиза. Поэтому отщепление ацетамидных групп удается осуществить лишь в сравнительно жестких условиях – при обработке 40–49%-ным водным раствором NaOH при температуре 110–140°С в течение 4–6 часов. Однако и в этих условиях степень дезацетилирования (доля отщепившихся ацетамидных групп в расчете на одно элементарное звено) не достигает единицы, составляя обычно 0,8–0,9.

В отличие от хитина, получаемый при его дезацетилировании хитозан растворяется даже в разбавленных органических кислотах, например, в водном растворе уксусной кислоты. Характерный данному полимеру эффект полиэлектролитного набухания – аномального повышения вязкости разбавленных растворов (с концентрацией ниже 1 г/л) при уменьшении концентрации полимера - является следствием увеличения эффективного объема и асимметрии макромолекул в растворе в результате отталкивания одноименных зарядов, возникающих при протонировании аминогрупп.

Процессы взаимодействия сравнительно жесткоцепного хитозана, способного, благодаря наличию ионогенных групп, к образованию межмолекулярных ион-ионных и ион-дипольных связей, с полианионами в благоприятных условиях приводят к формированию полиэлектролитных комплексов (**ПЭК**), что обеспечивает возможность улучшения физико-механических свойств получаемых пленок. Перспективным направлением успешного использованиятаких пленок являются первапорационныепроцессыразделения водно-органических смесей. Так, пленка наоснове интерполимерного комплекса хитозан – полиакриловая кислота в процессе разделения методом первапорации водно-изопропанольной смеси не уступаетпо транспортным характеристикам пленкам из традиционных материалов (ацетат целлюлозы, поливиниловый спирт), заметно превосходя их по селективности[2].

Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа нами изучалисьструктура пленок хитозана, а также процесс комплексообразования между поликатионом хитозана и полианионом сульфоэтилцеллюлозы(**СЭЦ**) и структура полученных таким образом композитных пленок[3].Показано, что вследствие взаимодействия между положительно

заряженными группами хитозана ($-NH_3^+$) и отрицательно заряженными группами сульфоэтилцеллюлозы ($-SO_3^-$) в мультислойной пленке реализуется упаковка хитозановых цепей. Анализ дифракционных картин свидетельствует, что независимо от последовательности нанесения слоев, при формировании пленок из растворов ХЗ и $СЭЦ_{сз=80}$ их структурные характеристики идентичны, а реализация полиэлектролитных контактов и образование пленок ПЭК–ХЗ или ХЗ–ПЭК сопровождаются аналогичными конформационными изменениями, приводящими к кристаллизации ХЗ-цепей. Наблюдаемое в области углов отражения $2\theta = 10°$ небольшое различие на дифракционных картинах может быть объяснено присутствием в образце ХЗ–ПЭК молекул воды между цепями в структуре ХЗ [3].

Аналогичные выводы были сделаны нами при исследовании структурных особенностей ПЭК хитозана с другими полианионами класса полисахаридов, такими как сульфоэтилхитин, гиалуронат натрия или альгинат натрия. Полученные данные привели к необходимости детального анализа структуры хитозана в зависимости от условий формирования полимерных пленок, начиная со стадии дезацетилирования хитина.

Благодаря регулярности строения полимерной цепи хитина, формируется высокоупорядоченная структура, обладающая признаками, характерными для кристаллического фазового состояния полимеров. При этом кристаллические области структуры хитина могут существовать в трех кристаллографических (структурных) модификациях, отличающихся расположением молекулярных цепей в элементарной ячейке кристаллита (явление, известное под названием полиморфизма) [2].

Как и хитин, хитозан представляет собой аморфно-кристаллический полимер, для которого также характерно явление полиморфизма, причем количество структурных модификаций при переходе от хитина к хитозану увеличивается. Встречается мнение, что количество полиморфов хитозана достигает 6 и сохранение при его образовании размеров элементарной ячейки кристаллита вдоль оси макромолекулы на уровне соответствующей характеристики для хитина (103 нм) свидетельствует о том, что конформация макромолекул при переходе от хитина к хитозану существенно не изменяется [2]. Однако проведенный нами подробный анализ литературных данных в сочетании с экспериментальными результатами выявил существенно большее разнообразие кристаллографических форм. В процессе дезацетилирования хитина заметно уменьшается общая упорядоченность структуры (степень кристалличности снижается до 40–50 %). Снижение степени кристалличности может быть обусловлено как аморфизацией структуры вследствие внутрикристаллитного набухания при дезацетилировании, так и нарушением регулярности строения полимерной цепи в случае неполного отщепления N-ацетильных групп.

Конформационные возможности хитозана для большинства полиморфов не решены и это остается до сих пор важной структурной задачей, т.к. специфические свойства данного биополимера определяются не только структурными контактами, возникающими в окружении областей амино – групп, но и конформационным строением цепи.

Анализ конформационного поведения солей хитозана привел к заключению, что все комплексы хитозана, получаемые в водных растворах различных кислот, могут быть условно разделены на два основных типа [4,5]. К первому типу (тип I) относятся комплексы, в которых основная молекулярная цепь данного полимера имеет 2/1 – спиральную симметрию с периодом с, приблизительно равным 1 нм, аналогичную конформациям целлюлозы, маннана и хитина. Для типа II солей (нестабильная «Twisted» форма, имеют скрученную двукратно спиральную структуру основной цепи) характерна 8-кратная спиральная симметрия с периодом идентичности спирали, приблизительно равным 4 нм. Комплексы с солями металлов или кислот, таких как HBr, HJ, HNO_3, а также L- или D- аскорбиновых кислот, относятся к типу I, в то время как комплексы с H_2SO_4, HF, HCl и монокарбоновыми кислотами, такими как уксусная, муравьиная или пропионовая, были отнесены к типу II.

Согласно [5], дифракционная картина волокна ацетата хитозана, выдержанного при комнатной температуре в течение месяца, существенно отличалась от картины свежеприготовленного образца (спираль 8/5), и соответствовала дифракционной картине безводной полиморфной модификации хитозана (спираль 2/1). Все комплексы группыIIподвергаются спонтанному удалению из композита кислотных молекул в сопровождении молекул воды. В результате комплекс типа II в твердом состоянии изменяется от гидратированной в безводную полиморфную форму.

Исследование полученных нами полиэлектролитных пленок на основе ацетата хитозана и полианионов из ряда полисахаридов позволило не только оценить толщину полиэлектролитного слоя, но и особенности его структуры. Результаты показали, что при соотношении концентрации противоионов 1:1 в области формирования ПЭК (область, где методом ЭДСпектроскопии определяются оба полиона) происходит кристаллизация хитозана в форме наиболее стабильного безводного полиморфа.

Литература

1. SalmonS., HudsonS.M. // J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys. C. 1997. V. 37. № 2. P. 199;
2. Гальбрайх Л.С. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т.7. №1. С. 51;
3. Баклагина Ю.Г., Кононова С.В. и др. // Кристаллография. 2013. № 2. С. 268;
4. KawadaJ. etal. //Biosci. Biotechnol. Biochem. , 65, 11, 2542-2547, 2001;
5. OkuyamaK., NoguchiK. etal. // Int. Journal of Biological Macromolecules. 1999. V. 26. P. 285.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (AL_2O_3), И СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

Левков Р.В., Кульков С.Н.

Россия,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021
levkov.r.v@mail.ru

В мире современных материалов керамика занимает передовое место среди всего многообразия материалов, благодаря физико-механическим, химическим свойствам, таким как высокая коррозионная стойкость, термостойкость, стойкость к радиационным воздействиям, биологической совместимостью с костной тканью[1-5]. Исключительные свойства материалов из оксида алюминия позволяют сохранять структуру и свойства в условиях воздействия агрессивных сред. Керамические композитные системы Al_2O_3 с заданной пористостью, размером и формой пор соответствуют требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов, фильтрам и остеозамещающим биоимплантам. В современном мире существует множество технологических подходов, обеспечивающих необходимое значение пористости в керамическом материале, среди которых наиболее распространенным является введение органических порообразующих добавок. Основным недостатком данного метода является присутствие в полученном пористом материале продуктов сгорания порообразователя - углерода и его соединений, что является недопустимым для материалов медицинского назначения и некоторых носителей катализаторов. Одним из перспективных методов в достижении необходимого объема порового пространства является метод, основанный на использование гидроксидов [5-7]. Анализ литературы выявил, недостаток систематических исследований, посвященных пористым керамикам, полученным с использованием гидроксидов. Целью

работы являлось исследование структуры и свойств порошка гидроксида алюминия и изучение полученных керамических материалов синтезированных из данного порошка.

Для получения пористой керамики в качестве исходного компонента выступал порошок гидратированного оксида алюминия, полученный разложением алюминатного раствора. Порошок прессовался в стальной пресс-форме при давлении 200 МПа. Изменение объема порового пространства в керамике обеспечивалось варьированием температуры спекания образцов. Спекание прессовок осуществлялось на воздухе при температурах 1300, 1400, 1500^{o}C с изотермической выдержкой в течение 1 часа.

Согласно рентгенофазовому анализу, порошок гидроксида алюминия представлен структурной модификации $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$, находящемся в рентгеноаморфном состоянии, о чем свидетельствует высокий фон на малых углах дифракции, рис.1.

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что порошок гидроксида алюминия состоит из ограненных изолированных поликристаллических частиц. Частицы имеют размер от 0.5 до 4 мкм, так же присутствуют единичные частицы размером до 8 мкм. Средний размер частиц составил 2.6 мкм при среднем квадратичном отклонении 1.5 мкм, рис. 3.

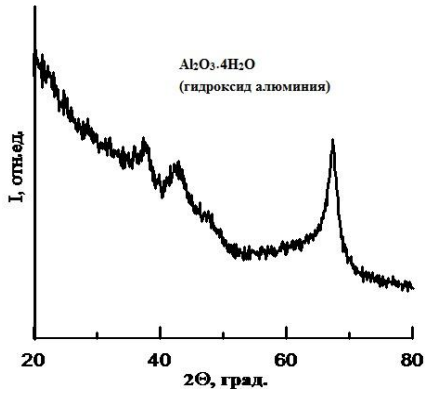


Рис. 1. Рентгенограмма порошка гидроксида алюминия

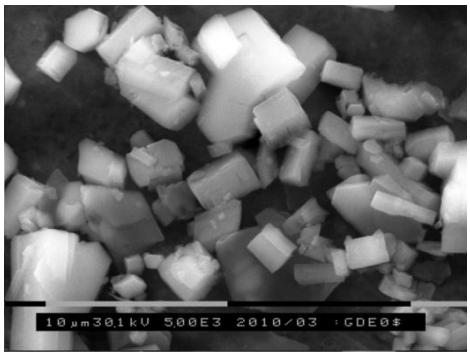


Рис. 2. РЭМ изображение порошка гидроксида алюминия, полученного разложением алюминатного раствора

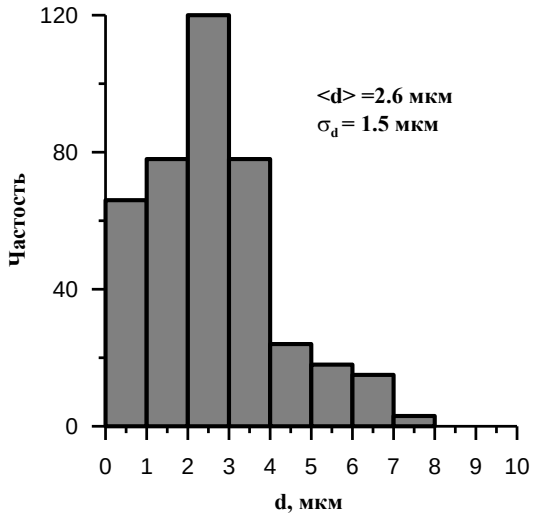


Рис. 3. распределение частиц порошка гидроксида алюминия по размерам

Рентгенофазовые исследования показали, что керамика, спеченная при температуре выше 1300 ^{o}C, представлена высокотемпературной модификацией α – Al_2O_3 (корунд). После спекания при температуре 1300^{o}C в структуре керамики наблюдались зерна оксида алюминия двух видов: неправильной формы и близкой к сферической. В керамиках, спеченных при температуре 1400 и 1500^{o}C, зерна оксида алюминия имели

преимущественно сферическую форму. Увеличение температуры спекания с 1300 до 1500°С приводит к изменению формы зерен с неправильной на сферическую. В структуре керамики присутствовала межчастичная пористость, которая уменьшалась по мере повышения температуры спекания, рис. 4. В исследуемых керамиках общая пористость (Θ) составляла 60 % при температуре спекания 1300 °С, $\Theta \approx 45$ % при температуре 1400°С и не превышала 20 % для образцов, спеченных при температуре 1500°С. Коэффициент усадки увеличивался от 7% до 30% с ростом температуры спекания от 1300 до 1500°С, соответственно, рис. 5.

В ходе исследования механических свойств полученных образцов керамик, было выявлено, что при повышении температуры спекания происходит значительное увеличение прочности на сжатие с 6 МПа при 1300 °С до 800 МПа при 1500 °С, соответственно. Повышение механических свойств связанно с уменьшением пористости спеченных керамик и, как следствие, с увеличением плотности.

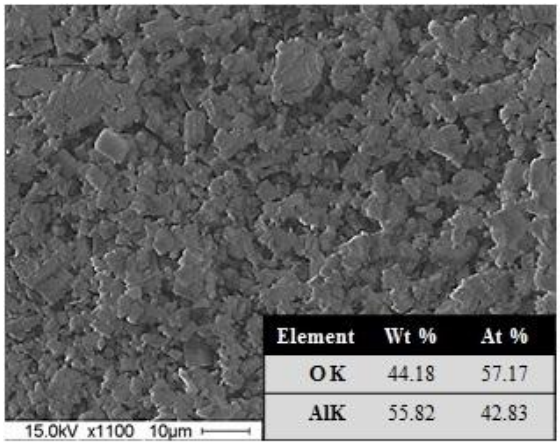


Рис.4. РЭМ изображения и элементный анализ керамик, спеченных при1500°С.

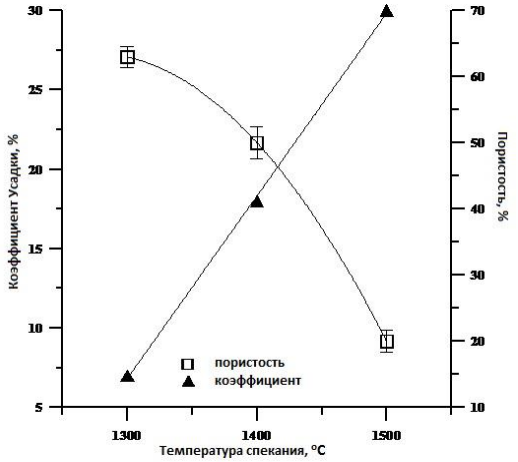


Рис. 5. Зависимость пористости и коэффициента усадки от температуры спекания.

Таким образом, максимальная прочность корунда составила 800 МПа, при пористости менее 20%. Элементный анализ спеченного корундового образца выявил отсутствие углерода. Основываясь на полученных результатах можно сделать заключение о том, что полученная пористая керамика может служить в качестве материала при производстве биологических имплантатов, а так же в производстве экологически чистых, нетоксичных катализаторов. В производстве которых является недопустимым присутствие посторонних примесей.

Работа выполнена в рамках программы ТГУ повышения конкурентоспособности и при частичной финансовой поддержке гранта МОН РФ №14.607.21.0056-RFMEFI60714X0056

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. - №6. - 1998. - С. 53 – 59.
2. Лукин Е.С. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов и др. // Конструкционные материалы. – 2007. – С. 4 – 13.
3. Козлова А.В. Структура и свойства оксид-гидроксидных материалов ZrO_2-Al_2O_3 / И.А. Жуков, С.П. Буякова, и др. // Изв. вузов. Физика. - 2010. - № 12/2. - С. 172 – 176.
4. Буякова С.П. Структура и свойства пористой керамики ZrO_2-Al_2O_3 / И.А. Жуков, А.В. Козлова и др. // Изв. вузов. Физика. - 2011. - Т. 54. - № 9/2. - С. 120 – 124.

5. Жуков И.А. Пористая керамика ZrO_2-Al_2O_3 / Буякова С.П., Кульков С.Н., Третьяков Д.А // В сборнике Высокие Технологии в Современной Науке и Техники Сборник научных трудов в 2-х томах. Национальный иссследовательский Томский политехнический университет; Редакторы: Лопатин В.В., Яковлев А.Н… Томск, 2013 С. 169-173.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕБИОМАТЕРИАЛЫИЗРАСТВОРОВЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Мартакова Ю.В.[1], Котельникова Н.Е.[2], МихаилидиА.М.[3]

[1]Россия, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ylya100287@mail.ru

[2]Россия, ФГБУНИнститут высокомолекулярных соединений РАН

[3]Россия, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Металлическое серебро является одним из самых распространенных металлов, применяемых в качестве лекарственного средства с давних времен. В основе лечебного эффекта применения серебра лежит антимикробная активность, которую оно проявляет после перехода в ионизированную форму, причем достаточно присутствия ионов серебра в следовых количествах. Во многих работах показано, что микрокристаллическая целлюлоза, модифицированная наночастицами серебра, проявляет антибактериальные свойства в отношении грамположительного золотистого стафилококка Staphylococcus aureus. Однако порошковая форма целлюлозы ограничивает применение данного композиционного материала.

В данном исследовании были изучены новые материалы, полученные путем регенерации целлюлозных цепей из растворов лиственной, хлопковой и льняной лигноцеллюлоз в ДМАА/LiCl. В зависимости от способа регенерации образцы имели форму сферических частиц (капсул), пленок, хлопьевидных волокон или гидрогелей (ГГ).

Характеристика регенерированных материалов включала в себя определение степени «чистоты», величин равновесного набухания при различных значениях pH водных сред, степени полимеризации (СПv) и сорбционной способности.

Регенерированные образцы имели высокие величины равновесного набухания (ВРН). Наибольшее набухание в воде наблюдали для гидрогелей, ВРН которых достигала ~2500вес.%. Образцы в виде хлопьевидных волокон и сферических частиц, лиофильно высушенные, имели ВРН в средах с различными pH на порядок ниже. Полученные ВРНсвидетельствуют о высокой способности гидроксильных групп регенерированных образцов удерживать растворы (до 16 молей раствора на 1 моль ОН-групп).

Сорбционная способность (СС) по отношению к метиленовому голубому также являлась высокой, при этом волокнистые образцы имели наибольшую СС (Табл. 1).

Таблица 1.Удельная поверхность по сорбции метиленового голубого (S)

Образец	S, $м^2/г$
Порошковые целлюлозы	
Льняная	4,7
Лиственная	5,7
Регенерированные целлюлозы	
Льняная	
Хлопьевидные волокна	5,2
Сферические частицы	5
Лиственная	
Хлопьевидные волокна	7,6
Сферические частицы	6

Морфологическую структуру и химический состав поверхности регенерированных образцов исследовали методом СЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), функциональный состав – методом ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии 13С ЯМР высокого разрешения в твердой фазе, надмолекулярную структуру – с помощью широкоуглового рентгеновского рассеяния (ШРР).

Для введения частиц серебра в ГГ использовали метод диффузии ионов серебра в целлюлозную матрицу и его химического восстановления до серебра (0). При этом использовали восстановительные свойства концевых альдегидных групп целлюлозы или специфический восстановитель цитрат натрия.

В результате были получены биоматериалы в роли скаффолдов, содержащие наночастицы серебра. Содержание серебра в объеме образцов определяли с помощью элементного анализа. С использованием сканирующего электронного микроскопа Supra 55VP (Zeiss, ФРГ) показано, что частицы серебра находятся на поверхности не только в виде отдельных частиц, но и в виде кластеров (агрегатов) (Рис. 1).

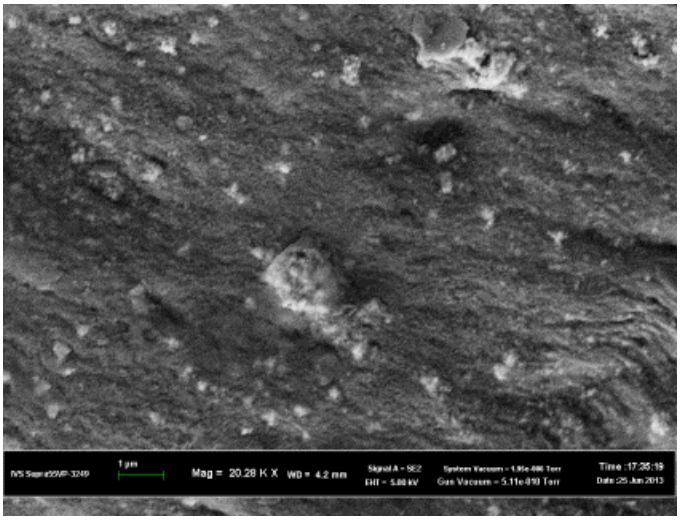


Рис. 1. Наночастицы нульвалентного серебра в целлюлозной матрице.

Полученные образцы нанокомпозитных порошков и гидрогелей были исследованы

на антимикробную активность в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus (ATCC 6538-P)*, *Escherichia coli(ATCC 25922)* и *Candida albicans (ATCC 885-653)* методом диффузии в агар. Антимикробное действие определяли по диаметру зоны отсутствия роста (в мм) вокруг исследуемого образца.

Изучение антимикробной активности гидрогелей целлюлозы состояло из двух этапов. На первом этапе изучения были проведены эксперименты по определению минимальной концентрации $AgNO_3$ достаточной для проявления антимикробного действия гидрогелей. Для проведения реакции восстановления ионов серебра до металлического серебра (0) в матрицах гидрогелей использовали раствор соли нитрата серебра с концентрацией 0,0005-0,04 моль/л. Полученные образцы были исследованы на антимикробную активность. Показано, что гидрогели, содержащие серебро, проявляют максимальную активность (в пределах экспериментов в диапазоне исследованных концентраций) при обработке растворами с концентрацией $AgNO_3$=0,01 моль/л, при дальнейшем увеличении концентрации до 0.04 моль/л активность не увеличивается.

В ходе исследования показано, что антимикробный эффект гидрогелей проявлялся даже при незначительном содержании ионов серебра в исходном растворе. Однако в качестве оптимальной была выбрана концентрация в диапазоне 0,01-0,04 моль/л. Такая концентрация позволила получить нанокомпозитные материалы в виде гидрогелей со стабильным проявлением антимикробного действия.

На втором этапе изучения была проведена оценка антимикробного действия гидрогелей на различные микроорганизмы. Из таблицы 2 видно, что антимикробная активность, регенерированных в виде гидрогелей материалов, содержащих наносеребро, является высокой. Зоны отсутствия роста были четкими.

Таблица 2 – Антимикробное действие гидрогелей*

№	Исходная концентрация $AgNO_3$, моль/л	Зона задержки роста, мм	
		Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Льняная целлюлоза	0,04	13,0±0,5	11,0±0,8
Льняная целлюлоза	0,04	12,0±0,7	11,3±0,6
Лиственная целлюлоза	0,04	12,0±0,6	11,0±0,7
Лиственная целлюлоза	0,04	13,0±0,7	11,0±0,6

* в отношении *Candida albicans* антимикробного действия не наблюдали

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Проведено интеркалирование серебра в лигноцеллюлозные матрицы в виде гидрогелей из раствора нитрата серебра путем восстановления ионов серебра с помощью восстановителя цитрата натрия. Установлено, что серебро содержится в матрицах в виде наночастиц.

Показано, что исследуемые образцы наиболее активны в отношении грамположительных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus)*, в отношении грамотрицательных микроорганизмов их биоцидная активность ниже. В отношении дрожжевых грибов рода *Candida* они проявляют слабую антимикробную активность.

В результате исследования получены материалы, которые перспективны в качестве антимикробных препаратов, а, учитывая их безвредность и биоразлагаемость, – и для решения других задач практической медицины.

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CDSE И ZnSe В КАЧЕСТВЕ КОНТРАСТНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ БИОИЗОБРАЖЕНИЙ

Матюшкин Л.Б.[1],Александрова О.А.[1],Дробинцева А.О.[1,2], Кветной И.М.[1,2], Мазинг Д.С.[1], Мошников В.А.[1,3], Мусихин С.Ф.[1,3],Полякова В.О.[1,2]

Россия, [1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), [2]ФГБНУ «Научно-исследовательский институт акушерства, гинекологии и репродуктологии имени Д.О. Отта», [3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, leva.matyushkin@gmail.com

В последнее десятилетие методы, основанные на использовании флуоресцентных меток (иммунохимические тест-методы, визуализация тканей, отслеживание лекарств в организме и т.д.), получили огромную популярность, а флуорофоры стали одним из важнейших инструментов исследования. Одним из наиболее перспективных видов флуорофоров являются флуоресцентные полупроводниковые наночастицы – квантовые точки (КТ) [1]. КТ имеют ряд уникальных свойств, например, высокий коэффициент поглощения (в 10–100 раз выше, чем у органических красителей) и высокий квантовый выход (до 90%), что дает исключительную яркость этих нанокристаллов. Для КТ характерен широкий спектр поглощения и одновременно узкий и симметричный спектр флуоресценции (полуширина ~25–40 нм), значительный сдвиг Стокса. Так как КТ могут быть возбуждены светом на любой длине волны, меньшей, чем длина волны их флуоресценции, это позволяет возбуждать различные КТ на одной длине волны, сильно удаленной (>100 нм) от длин волн их флуоресценции.

Цитотоксическое действие КТ определяется в основном четырьмя факторами: наличием в их составе ионов тяжелых металлов, способностью генерировать активные формы кислорода (АФК), коллоидной нестабильностью и неспецифическим взаимодействием с биологическими молекулами. Было показано, что КТ могут проявлять достаточно высокую токсичность, обусловленную тем, что в их состав входят ионы тяжелых металлов. Решение проблемы рассматривается с двух сторон –материала ядра и покрывающей его оболочки. Первое решение – получение КТ на основе широкозонных материалов – сульфида и селенида цинка ZnS и ZnSe, легирование которых переходными металлами позволяет получить люминесценцию в видимой области спектра. Второй подход состоит в блокировании поверхности за счет создания вокруг частицы плотной инертной оболочки (например, SiO_2). Пока КТ покрыты белковой или биосовместимой оболочкой, они не являются токсичными для клеток организма. Однако поскольку КТ способны оставаться в организме в течение длительного времени и со временем накапливаться, безопасность применения должна быть тщательно проверена в ходе множественных экспериментов.

В ряде исследований было установлено, что за счет уникальных свойств КТ (обеспечение многоцветности при облучении одним лазерным пучком, получение большой интенсивности и стабильности) применение их в биомедицинских исследованиях на сегодняшний день является перспективным направлением. В работе Е.П Рафаловской-Орловской и коллег[2] было показано, что полученные конъюгаты антител с флуоресцирующими наночастицами сохраняли способность к окраске срезов в течении 4 месяцев, а препараты, окрашенные конъюгатами антител с наночастицами, пригодны для ретроспективного анализа в течении полугода, когда как на других препаратах, окрашенных конъюгатами антител с Alexa- Fluor 488, флуоресценция терялась уже через неделю.

Материал и методы. В качестве квантовых точек в работе исследуются наночастицы селенида кадмия, покрытые L-цистеином – CdSe/L-Cys и наночастицы селенида цинка, легированного марганцем, покрытые меркаптопропионовой кислотой (МПК) –ZnSe:Mn/МПК.

Синтез наночастиц CdSe/L-Cys проводился в водной среде. В качестве источника селена использовался гидроселенид натрия NaHSe, синтезировавшийся непосредственно перед экспериментом по реакции:$4NaBH_4 + 2Se + 7H_2O \rightarrow 2NaHSe + Na_2B_4O_7 + 14H_2$. После окончания синтеза раствор гидроселенида хранился в атмосфере азота вплоть до момента впрыскивания в прекурсорный раствор кадмия. В качестве источника кадмия использовался хлорид кадмия, который насыщался гидроксидом натрия до pH = 9 для депротонирования L-цистеина. Мольное отношение цистеин/Cd^{2+}/S^{2-} = 40:10:1.

Источника селена был инжектирован в раствор источника кадмия при комнатной температуре и медленно нагрет до 95°C, после чего выдержан в течение получаса. Наночастицы очищены центрифугированием исходного раствора с изопропиловым спиртом в отношении 1 часть раствора – 2 части изопропилового спирта. Для восстановления серных связей на 1200 мкл раствора добавлялось 5 мг $NaBH_4$. Образцы обладали оранжево-красной люминесценцией.

Для оценки стабильности квантовых точек CdSe/L-Cys в буферных растворах были проведены эксперименты с добавлением КТ в концентрации 17,5 мкМ/мл в следующие растворы: фосфатно-солевой буфер, pH=7,5 (БИОЛОТ), Wash buffer, pH=8 (Dako) и Tris buffer, pH=5 (Sigma). Через 60 мин. отбирали аликвоты растворов и наносили на предметное стекло, высушивали и исследовали под конфокальным микроскопом (Olympus FV 1000) с возбуждением лазером 405 нм.

Оценку интенсивности флуоресценции CdSe/L-Cys и ZnSe:Mn/МПК по сравнению с органическими флуорофорами проводили следующим образом: на предметное стекло добавляли по 15 мкл флуорофора и смешивали с монтирующей средой Fluorescence Mounting Medium (Dako), препятствующей кристаллизации и обесцвечивания флуорофоров, накрывали покровным стеклом и облучали ультрафиолетовым светом (ртутной лампой Mercury Vapor Short Arc, 120 Вт) с интенсивностью 25%, в течение 120 мин. Использовался флуоресцентный фильтр Niba (для УФ-излучения). Через каждые 15 мин. проводили сканирование образца при одинаковой интенсивности лазера. Образец с КТ облучался лазером 405 нм, FITC – 488 нм, и Alexa Fluor 559–568 нм. Далее в программе FluoView 10 производилось измерение средней интенсивности флуоресценции в у.е.

Исследование морфологических изменений проводилось на линии клеток нормального эндометрия человека. Выделения клеток проводилось из кусочков эндометрия, взятых при проведении лапроскопического исследования. На ранних пассажах это гетерогенная популяция клеток состоящая из фибробластоподобных и эпителиальных клеток. Культивирование клеток осуществлялось в среде DMEM/F12 в присутствии 10% эмбриональной сыворотки телят (ЭТС), 2мМ глютамина, смеси антибиотиков при 37ºС во влажной атмосфере 5% CO_2. Клетки растили до 60-70% монослоя, затем добавляли КТ в наибольшей концентрации 17,5 мкМ/мл и инкубировали 24 часа, после чего клетки были отмыты фосфатно-солевым буфером, фиксированы 4% параформальдегидом и окрашены гематоксилином-эозином для исследования морфологии под микроскопом Olympus BX46.

Оценка цитотоксического эффекта КТ селенида кадмия. Оценку цитотоксичности квантовых точек CdSe/L-Cys проводили на двух культурах клеток: 1)постоянная клеточная линия ZR-75-1 (карцинома молочной железы, получена из «Российской коллекции клеточных культур» (Институт цитологии РАН)) и 2) нормальных лимфоцитов, полученных от здоровой женщины 29 лет, выделенных в градиенте плотности. Для оценки цитотоксического действия КТ CdSe в клеточной линии ZR-75-1 после 1, 3, 18 и 24 часов определяли индукцию апоптоза клеток методом фиксированного окрашивания пропидием йодидом, который окрашивает ядра клеток с нарушенной структурой цитоплазматической мембраны. В качестве контроля к культурам клеток добавлялся фосфатно-солевой буфер (PBS) в тех же объемах. В питательную среду добавляли образцы квантовых точек, концентрация составляла 175 нМ/мл, 1,75 мкМ/мл,

17,5 мкМ/мл, соответственно. Методика оценки цитотоксического действия для культуры МНК аналогична, однако концентрация квантовых точек составляла 1,15 нМ/мкл и в качестве контрольных точек были взяты 1, 3, 18, 24 и 48 часов инкубирования.

Результаты исследования. В дальнейшем планируется использовать данный тип квантовых точек для коньюгирования с моноклональными антителами и применения в иммуногистохимии. В иммуноанализе используются буферные растворы, поэтому изучалась стабильность квантовых точек в буферных растворах, имеющих различные значения pH.Квантовые точки инкубировались в растворах буфера в течение 1 часа при комнатной температуре, в результате наблюдалось испарение жидкости и кристаллизация солей. Данный промежуток времени был выбран, так как большинство этапов проведения иммуногистохимического метода длится 30-60 минут и квантовые точки должны оставаться стабильными.После высыхания фосфатно-солевого буфера образовывалась кристаллическая структура, внутри которой флуоресцировали квантовые точки в оранжевой области спектра. В результате проведенных исследований было показано, что КТ CdSe/L-cys остаются стабильными в буферных растворах при комнатной температуре. Установлено, что pH раствора не влияет на стабильность КТ, так как во всех трех образцах с pH 7,5; 8,0; 5,0 наблюдалась флуоресценция через 1 час (Рис.1).

Также было проведено сравнение стабильности органических флуорофоров FITC (Rabbit anti-mouse immunoglobulins conjugated with FITC, Dako), Alexa Fluor 568 (Donkey anti-mouse immunoglobulins conjugated with Alexa Fluor 568, Abcam) и коллоидных КТ, особенности их оптических свойств и возможности использования в конфокальной микроскопии. Было показано, что за счет своей высокой фотостабильности КТ CdSe/L-cys могут использоваться для наблюдения флуоресценции объектов в течение длительного времени, а также использоваться при окрашивании срезов тканей. При увеличении размеров КТ ZnSe:Mn/МПК можно добиться более интенсивной флуоресценции и в связи с их низкой цитотоксичностью использовать для долговременных исследований в биоимиджинге.

При длительной инкубации с КТ мы не наблюдали морфологических изменений клеток, свидетельствующих о изменении их состояния, таких как вакуолизация, увеличение или сегментация ядра. Так же не наблюдалось открепления клеток от субстрата.

Оценка влияния КТ ZnSe:Mn/МПК проводилось на мононуклеарных клетках (МНК) выделенных из периферической крови (с примесью эритроцитов), материал был отобран через 18ч, 24ч и 48ч после инкубации с КТ. За время длительной инкубации (18ч, 24ч и 48 ч) КТ с МНК никаких морфологических изменений в культуре выявлено не было. При оценке цитотоксичности квантовых точек CdSe/L-Cys на линию карциномы молочной железы для временных интервалов 1, 3, 18 часов характерно отсутствие цитотоксического эффекта. Через 24 часа около 4% клеток в группе с введением КТ в концентрации 17,5 мкМ/мл накапливали PI, в двух других группах эти значения составляли 3%, что статистически достоверно не отличалось от контроля, в котором число флуоресцирующих клеток составляло 2 на 100 исследованных. Количество мертвых клеток в культуре ZR-75-1 на всех контрольных точках, как в контроле, так и в экспериментальной группе не превышало 3%.

Таким образом, цитотоксичность проверялась как на опухолевых клетках, обладающих большей жизнеспособностью, так и на нормальных клетках человека, что приближает оценку цитотоксичности к in vivo условиям.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект №14–15–00324).

Литература

1. Мошников В.А. и др. От лазерной оптической микроскопии до флуоресцентной микроскопии высокого разрешения. Коллоидные квантовые точки – биомаркеры в поисковых научных исследованиях // Биотехносфера. 2014, №6. С.16-30.
2. Рафаловская-Орловская Е.П. и др. Визуализация поверхностных клеточных маркеров на срезах опухолевой ткани лимфоузлов с помощью флуоресцирующих квантовых точек // Цитология. 2012.- Т.54. №2. С.149-157.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА НАНОСТРУКТУРНОЙ ОСНОВЕ

Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Каплан М.А., Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Ковалева Е.Д., Леонова Ю.О., Леонов А.В., Колмаков А.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,nacakina@mail.ru

Введение

Несмотря на обилие сейчас биомедицинских материалов, ранее признанных вполне пригодными, все возрастающие социальные требования и научные возможности приводят к постоянному продолжению работ по прогнозированию и созданию наилучших из них.

Разработка слоистых композиционных материалов, позволяющих эффективно сочетать желаемые эксплуатационные характеристики поверхностных модифицированных слоев и основного материала в настоящее время перспективно во многих сферах человеческой жизнедеятельности, в т.ч. и в медицине [1 - 10]. Достаточно популярным методом создания таких поверхностей является физическое осаждение в вакууме, особенно разновидности магнетронного распыления. При этом температура подложки, как правило, находится на уровне, не вызывающим изменений ее структуры и фазового состава [1].

Широкое признание как в медицине, так и в других областях человеческой деятельности, за счет присущих ему уникальных механических свойств (сверхэластичности, закону запаздывания, эффекту памяти формы (ЭПФ)) получил нитинол (NiTi) [11 - 15]. Однако существует некоторая вероятность его отрицательного воздействия на организм, а также коррозионного разрушения материала в агрессивных биосредах [11, 16].

Керамические, металлические и полимерные покрытия в основном обладают отличающимися от нитиноловых механическими свойствами, поэтому могут улучшать коррозионную стойкость нитинола в статических условиях, но в динамических вероятнее ускорят разрушение материала за счет дополнительных поверхностных напряжений; имеются также сведения о повышении коррозионной стойкости нитинола (как в статических, так и в динамических условиях) путем ионной имплантации различных элементов, что изменяло состав поверхности, но способствовало меньшим различиям в механических свойствах поверхностных слоев и объема материала, между которыми не образуется четкой границы [11, 17]. При этом отмечается, что малая мощность или доза имплантации влияли на состав поверхности и коррозионную стойкость незначительно, а большие вызывали повреждения поверхности, увеличивавшие восприимчивость к коррозии, и способствовали выделению тепла равносильно выделяемому в результате целенаправленной термической обработки, меняя механические свойства материала.

Перспективным способом контролируемого изменения свойств материалов является наноструктурирование [18-21].

Целью данной работы являлось создание слоистых композиционных

биосовместимых материалов на основе наноструктурного нитинола с поверхностным слоем из высоко коррозионностойкого и биосовместимого тантала, титана и серебра с высокой степенью адгезионного сцепления между компонентами, избежав выделения тепла, способного самопроизвольно изменить фазовый состав и механические свойства нитинола.

Экспериментальная часть.

Одномерный композит «подложка – поверхностный слой», получали с использованием метода магнетронного напыления в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях ~ $4x10^{-4}$ и 0,4 Па, соответственно. Получение поверхностных слоев проводилось при условиях процесса: магнетрон на постоянном токе, I ~ 400 – 1100 мА, U ~ 360 - 700 В, время распыления 5-120 мин, напряжение смещения Uсм ≈ 0 - 1000 В, расстояние от мишени до подложки 100 – 200 мм, при наличии и остутствии вращения и предварительного ионного травления (очистка, активация и полировка поверхности при бомбардировке ионами аргона - ПИТ) подложки. Температура на поверхности подложек при любом режиме не достигала 150 ^{o}C.

Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку". Морфологию поверхности и исследования послойного элементного состава исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, атомно–эмиссионном спектрометре (АЭС) GDS–850A, применяемом в оптической спектрометрии с тлеющим разрядом, и Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30^{o}. За толщину поверхносного слоя при использовании АЭС и Оже-электронной спектроскопии (ЭОС) принимали отметку глубины, на которой атомное содержание элементов выходило на плато.

Результаты.

Получены образцы новых биосовместимых композиционных материалов, состоящих из нано- и микроразмерных поверхностных слоев тантала, титана и серебра и основы из наноструктурного сплава медицинского назначения с эффектом памяти формы NiTi. Разработанная технология получения композитов, включающая метод магнетронного напыления, позволяет обеспечить высокую адгезионную связь между компонентами композита за счет образования между ними переходного слоя, содержащего элементы и подложки, и распыляемой мишени.

Установлен нелинейный рост толщины и изменение фазового состава Та слоев с увеличением времени распыления: последовательно перестает увеличиваться толщина переходного слоя, на бета тантале начинается формирование альфа-фазы, замедляется рост поверхностного слоя. Найдено оптимальное значение напряжения смещения, составляющее 500 В. Показано, что с увеличением мощности от 50 до 70 % происходит рост толщины и однородности как поверхностного, так и переходного слоев без их загрязнения.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 14-29-10208.

Литература

1. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008. – 244 с.
2. Bunshah R.F. at al. Deposition technologies for films and coating. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publikations, 1982. 489 p.
3. Davoud Dorranian, Elmira Solati, Mohamadreza Hantezadeh, Mahmood Ghoranneviss, Amirhossein Sari. Effects of low temperature on the characteristics of tantalum thin films // Vacuum, 2011. - Vol. 86. – P. 51-55
4. Sterling Myers, Jianliang Lin, Roberto Martins Souza, William D. Sproul, John J. Moore. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology, 2013. - Vol. 214. – P. 38–45

5. Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R. Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition // Thin Solid Films, 2013. - Vol. 548. – P. 157–161
6. Zhou Y.M., Xie Z., Ma Y.Z., Xia F.J., Feng S.L. Growth and characterization of Ta/Ti bi-layer films on glass and Si (1 1 1) substrates by direct current magnetron sputtering // Applied Surface Science, 2012. - Vol. 258. – P. 7314– 7321
7. Navid A.A., Hodge A.M. Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum // Scripta Materialia, 2010. - Vol. 63. – P. 867–870
8. 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
9. 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.
10. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Goncharenko B.A., Zabolotnyi V.T., Fadeev R.S., Fadeeva I.S., Gudkov S.V., Solntsev K.A. Biocompatibility of nanostructured nitinol with titanium or tantalum surface composite layers formed by magnetron sputtering // Doklady Chemistry, 2015, Vol. 461, Part 1, pp. 86–88
11. 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.
12. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии. // Металлы, 2011. - №3. - С.47-59.
13. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self–Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study. // Stroke, 2007. – Vol. 38. – P. 1531–1537.
14. 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.
15. 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
16. 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
17. 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.
18. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ.ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева.– Минск: Беларус. навука, 2011. –283с.
19. Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013 - 208 с.

20. Nasakina E.O., Sevostyanov M.A.,Golberg M.A., Dyomin K.Yu., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V. A., Kolmakov A.G., Zabolotnyy V.T. LongTerm Corrosion Tests of Nanostructural Nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) Composition under Static Conditions: Composition and Structure before and after Corrosion // Inorganic Materials: Applied Research, 2015, Vol. 6, No. 1, pp. 53–58.
21. Nasakina E.O., Sevostyanov M.A.,Golberg M.A., Dyomin K.Yu., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V. A., Kolmakov A.G., Zabolotnyy V.T. LongTerm Corrosion Tests of Nanostructural Nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) Composition under Static Conditions: Ion release // Inorganic Materials: Applied Research, 2015, Vol. 6, No. 1, pp. 59–66.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ МИКРОСНИМКОВ ВНУТРЕННИХ ОРГАНОВ "IN VIVO"

Покидов А.П., Классен Н.В.

РФ, Институт физики твердого тела РАН, pokidov@issp.ac.ru

Был разработан прототип композиционного сцинтилляционного детектора на основе неорганического наносцинтилляторов и органических люминофоров. В изолированном неорганическом сцинтилляторе на основе сульфата цезия (см. Рисунок 1), активированного таллием, свечение, возбуждаемое поглощением рентгеновских квантов, продолжается 500 наносекунд. При формировании композита из наночастиц этого же сцинтиллятора с активированным полистиролом длительность свечения сжимается до одной наносекунды с сохранением интегрального световыхода (см.Рисунок 2). Тем самым обеспечивается рекордное сочетание высокой поглотительной способности неорганических сцинтилляторов, наносекундного быстродействия органических люминофоров и высокого световыхода, которым обычно обладают сцинтилляторы с временами высвечивания порядка микросекунды, то есть медленнее в несколько сотен раз. Такое рекордное сочетание характеристик радиационного детектора достигнуто за счет того, что электронные возбуждения, генерируемые в неорганических наночастицах при поглощении ими рентгеновских квантов, благодаря их наноразмерам, за пикосекундные времена передаются органическим полимерам, где в течение наносекунды происходит высвечивание с высокой эффективностью.

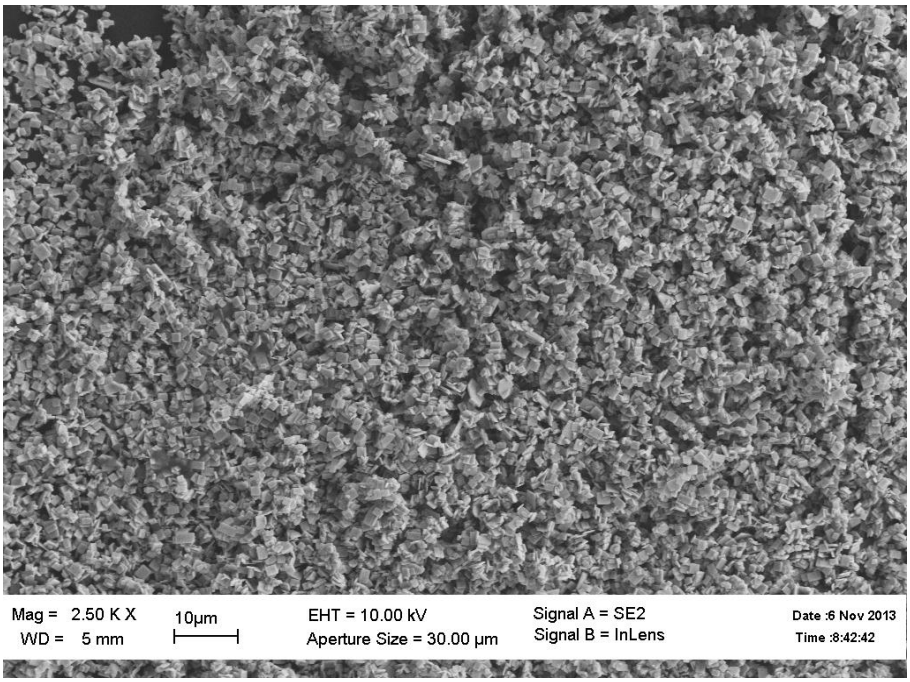


Рис. 1. Сульфат цезия, активированный таллием.

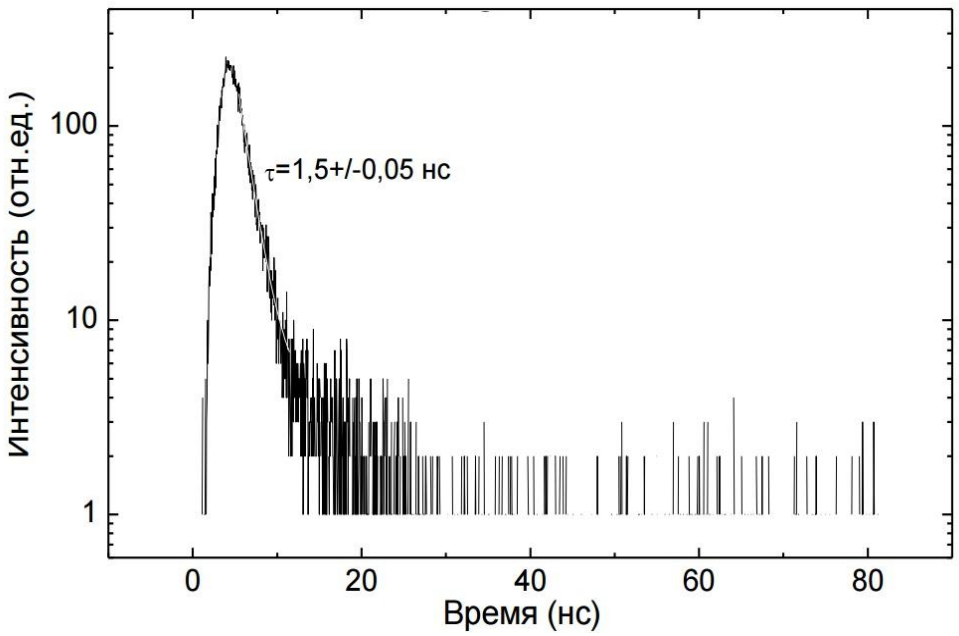


Рис. 2. Кинетика высвечивания композита.

Использование нанокристаллических поглотителей рентгеновского излучения многократно сжимает размеры возбужденных областей высвечивания и благодаря этому в дополнение к наносекундному временному разрешению достигается микронное пространственное разрешение. Экспериментально установлено, что введение неорганических наночастиц сульфата цезия в матрицу из активированного полистирола значительно повышает радиационную прочность органического люминофора. Изготовление такого типа композитов происходит при комнатной температуре и поэтому поперечные размеры этих сцинтилляторов практически не ограничены.

Сочетание перечисленных выше характеристик сцинтилляционного нанокомпозита дает возможность сформировать широкоапертурный рентгеновский детектор с микронным пространственным и наносекундным временным разрешением с большими поперечными размерами. Это позволяет получать серии рентгеновских микроснимков внутренних

органов пациента, показывающих в динамике протекающие биохимические процессы.

Технологии изготовления сцинтилляционных детекторов такого типа весьма просты, не требуют больших высокотемпературных камер для выращивания монокристаллов и последующей оптикомеханической обработки на шлифовальных и полировальных станках. Все технологические процессы происходят при комнатной температуре. Благодаря этому поперечные размеры описанных выше сцинтилляционных матриц практически не ограничены и они, соответственно, сравнительно легко могут быть изготовлены таких размеров, что рентгеновский детектор на их основе будет охватывать сразу все тело пациента. По этой причине для рентгеновской диагностики могут использоваться не только прямо проходящие (как при обычных рентгеновских флюорографии или томографии), но и рассеянные во внутренних органах рентгеновские кванты, что значительно повысит пространственное разрешение рентгеновских изображений и позволит получать трехмерные изображения внутренних органов не путем многократных съемок пациента под разными углами (как делается при обычной томографии), а посредством компьютерного анализа углового распределения рассеянного излучения (Рисунок 3). Высокая чувствительность композиционных наносцинтилляторов, обеспечиваемая их рекордным быстродействием, дает такие возможности. За счет этого должны многократно сократиться и время, и себестоимость рентгеновской компьютерной томографии и, главное, дозы рентгеновского облучения пациентов.

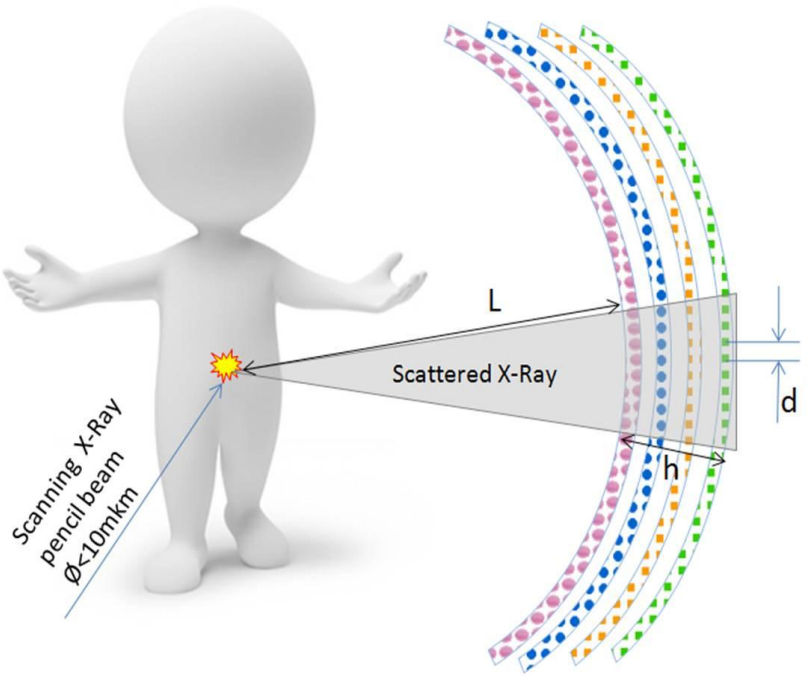


Рис. 3. Схема рентгеновского сканирования пациента с регистрацией рассеянного рентгеновского излучения многослойными широкоапертурными матрицами из сцинтилляционных нанокомпозитов для получения объёмных изображений внутренних органов с микронным разрешением при однократном рентгеновском просвечивании.

НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ МЕМБРАНА ЦЕЛЛОКОН. СЕЛЕКТИВНО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

СапегинД.А.[1,2], Кононова С.В.[2], Хрипунов А.К.[2], Потокин И.Л.[3]

[2] Россия, ФГБУН Институт Высокомолекулярных Соединений Российской Академии Наук

[1]Россия, ГБОУ Санкт-Петербургская Химико-фармацевтическая Академия,

[3]Россия, ФГУП Гос. НИИ ОЧБ

membrane@hq.macro.ru

Разработка нанофильтрационных материалов в настоящее время является одной из наиболее актуальных задач мембранных технологий. Актуальность задачи обусловлена отсутсвием на мировом рынке широкого спектра материалов с необходимым комплексом свойств. Нанофильтрация является перспективной малоэнергоемкой технологией, для решения разделительных задач, прежде всего, в нефтехимической, химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Фармацевтическая и медицинская промышленности нуждаются в материалах, позволяющих осуществлять выделение, разделение или концентрирование биологически-активных веществ с сохранением их фармакологических свойств. В производстве лекарственных препаратов стоит задача отделения целевых термически-неустойчивых компонентов с молекулярными массами 300-1000 г/моль от растворителей и примесей [1].

Материалы для нанофильтрации должны обладать достаточной механической прочностью, износостойкостью и химической инертностью. В силу морфологических особенностей строения (размер пор до 10 нм в разделительном слое) фильтрующие материалы данного типа обычно характеризуются низкой производительностью выделения жидкостей, что приводит к необходимости проводить процесс нанофильтрации при высоких давлениях(баромембранный процесс)[2]. Большинство известных синтетических (например, на основе полиамидов) и модифицированных природных (хитозан, производные целлюлозы и др.) материалов, используемых для осуществления нанофильтрации, деформируются под воздействием высокого давления, что негативно сказывается на производительности процесса, и обуславливает явление гистерезиса на кривых зависимости потока от давления [3]. Чтобы избежать неупругих деформаций материала в процессе эксплуатации, прибегают к его модификации путем создания сложной морфологии, допирования или введения пластификаторов и др. Как правило, в процессе эксплуатации резко снижаются механические и фильтрующие способности мембран. Разработка эффективно фильтрующих материалов с достаточной износостойкостью и не требующих дополнительной модификации является одной из задач наших исследований. В настоящей работе предпринята попытка охарактеризовать Целлокон - материал биологического происхождения, обладающий всем спектром искомых характеристик.

Экспериментальная часть

Измерения проводились в ультрафильтрационной ячейке, без перемешивания. Давление создавалось инертным к фильтруемым веществам газом и измерялось манометром. Пермеат взвешивали на аналитических весах. Определяли время прохождения пермеата через мембрану. Все измерения проводились при комнатной температуре на образцах с рабочей площадью 2,84 см^2 по отношению к воде, этанолу, а также их смеси в весовом соотношении (1:1). Составы разделяемой смеси и пермеатов были проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Shimadzu GC-2014 с применением насадочной колонки Porapak Q (длина 3 м, внутренний диаметр - 3 мм). Реальный фактор разделения был рассчитан как отношение парциальных потоков компонентов; идеальный фактор разделения был рассчитан по формуле (исходя из соображений найденной линейности функции потока от давления в рассматриваемом интервале):

$$J = P\frac{\Delta p}{h} \quad \alpha_{H_2O/EtOH} = \frac{J_{H_2O}}{J_{EtOH}}\frac{\Delta p_{EtOH}}{\Delta p_{H_2O}}$$

P – коэффициент проницаемости, h - толщина мембраны, J - поток, Δp - разница давлений в ячейке и окружающей среде, α - фактор разделения.

При определении точки отсечки были использованы разбавленные (5 - 8 мас.%) растворы ПЭГ со значениями молекулярных масс 600, 400, 200 г/моль. Пермеат был проанализирован на рефрактометре.

Результаты и обсуждение

На основе полученных данных построены зависимости: потоков индивидуальных веществ от давления для этанола и для воды (рис.1); парциальных потоков этанола (рис. 2-1) и воды (рис. 2-2) при разделении их смесей как функции от давления; реального и идеального факторов разделения, как функции давления (рис.3.1 и рис.3.2).

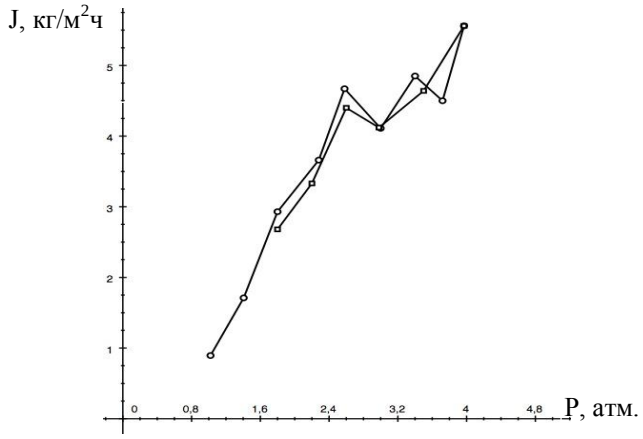


Рис.1. Зависимость потока воды (кг/м^{2}ч) от давления (атм.), (квадратные точки) - при переходе от высокого давления к низкому в ходе эксперимента, (круглые точки) - при увеличении давления. Явления гистерезиса не наблюдается.

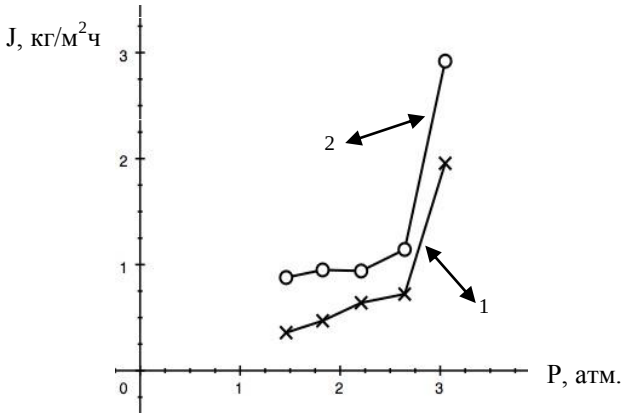


Рис. 2. Парциальные потоки (кг/м^{2}ч) через мембрану Целлокон этанола (1) и воды (2) в зависимости от давления (атм.)

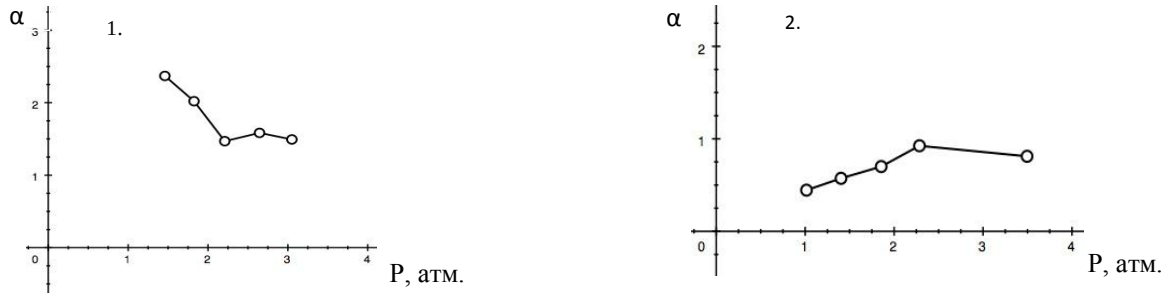


Рис. 3. Зависимость реального (1) и идеального (2) факторов разделения вода / этанол от давления (атм.).

Согласно полученным данным, поток по воде в исследуемом интервале давлений, соответсвенно, изменяется от 0,894 кг/м^{2}ч до 5,560 кг/м^{2}ч, а по этанолу - от 2,078 кг/м^{2}ч до 6,312 кг/м^{2}ч. Отсутствие явления гистерезиса на кривых зависимости потока от давления и их линейный характер является очень редким явлением. Данный эффект может быть связан с отсутствием неупругих деформаций материала под действием давления в исследуемом промежутке (1 - 4 атм.).

Экстраполируя зависимости потока от давления с учетом их линейного характера, можно прогнозировать значение потоков при перепаде давлений на мембране в 20 атм (27,867 кг/м^{2}ч для воды и 32,894 кг/м^{2}ч для этанола), что соответствует представленным в литературе [2] значениям потока жидкостей для нанофильтрационных мембран.

Результаты фильтрации водных растворов ПЭГ с разными молекулярными массами позволили определить, что точка отсечки лежит в интервале от 400 до 600 г/моль. При относительно высоких потоках для нанофильтрации материал показывает селективность на реальной смеси, преимущественно пропуская воду, что предположительно обусловлено гидрофильными свойствами материала (было замечено, что мембрана хорошо смачивается водой), и его уникальной морфологией. В процессе исследования были получены первичные данные о морфологии поверхностей материала методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что морфология верхней и нижней поверхностей материала существенно различаются. Влияние структурно-морфологических характеристик мембраны на ее транспортные свойства требует дальнейшего детального исследования.

Таким образом, Целлокон является перспективным материалом для изготовления высокоэффективных нанофильтрационных мембран и может быть рекомендован для использования при разработке инновационных технологий в медицинской и фармацевтической промышленности.

Литература

1. Волков А. В., Паращук В. В., Кузнецов Ю. П., Кононова С. В., Дмитриев Д. В., Трусов Л. И., Волков В. В. // Серия. Крит. Технол. Мембраны. 2006. Т31. №3. С. 1424.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. под ред. Ю. П. Ямпольского. М.: Мир, 1999.
3. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., 1975.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВИ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Солоненко А.П.

Россия, ГБОУ ВПО ОмГМУ Минздрава России, annsolonenko@gmail.com

В настоящее время в медицине используются разнообразные синтетические материалы для восстановления целостности и функциональности поврежденных тканей и органов. Так, титановые и Co-Cr сплавы, керамика на основе ZrO_2, Al_2O_3, стекла и биоситаллы, фосфаты кальция (ФК) различного стехиометрического состава, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaSiO_3$, $Ca(OH)_2$ успешно применяются в инженерии костной ткани и стоматологии. Среди них с точки зрения возможности интеграции синтетической конструкции в живую систему хорошо зарекомендовали себя ФК и волластонитовые материалы. Они способны постепенно растворяться в биологической жидкости, служить источником кальция (и фосфора) при построении минерального матрикса *de novo*, тогда как силикаты могут выступать в качестве активных центров, инициирующих рост слоя биоапатита. Таким образом, сочетание в одном материале ионов Ca^{2+}, PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} представляется перспективной возможностью улучшения его биосовместимости. В этой связи актуальны исследования, касающиеся вопросов направленного синтеза полифазных составов, включающих фосфаты и силикаты кальция.

В настоящей работе проведено теоретическое и экспериментальное изучение возможности совместной кристаллизации фосфатов и силикатов кальция в системах $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O и физико-химическое исследование полученных в них твердых фаз.

Для теоретического анализа природы процессов фазообразованияв системах $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O по уравнению (1) рассчитывали величины энергии Гиббса кристаллизации (ΔG) малорастворимых соединений [$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $CaSiO_3$, $Ca(OH)_2$], которые могут образовываться в растворах заданного ионного состава.

$$\Delta G = -\frac{RT}{m+n} \cdot \ln \frac{ПР_S'}{ПР_S^0} \qquad (1)$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - температура в градусах Кельвина, m и n - стехиометрические коэффициенты при ионе в формуле вещества, $ПР_s°$ - термодинамическое произведение растворимости соединения, $ПР_s'$ - условное произведение растворимости соединения, рассчитанное по уравнению (2).

$$ПР_s' = (C_{M^{m+}} \cdot \alpha_{M^{m+}} \cdot \gamma_{M^{m+}})^n \cdot (C_{X^{n-}} \cdot \alpha_{X^{n-}} \cdot \gamma_{X^{n-}})^m \qquad (2)$$

где $C_{M^{m+}}$, $C_{X^{n-}}$ - общая концентрация иона в системе, моль/л, $\alpha_{M^{m+}}$, $\alpha_{X^{n-}}$ - мольная доля иона, $\gamma_{M^{m+}}$, $\gamma_{X^{n-}}$ - коэффициент активности иона, рассчитанный по уравнению Девиса [Лурье, 1989], m и n - стехиометрические коэффициенты при ионе в формуле вещества.

При вычислениях соотношение концентраций исходных компонентов задавали равным $\boldsymbol{x} = C_{Ca}/C_P = 1.70$, долю кремниевого агента варьировали в диапазоне $\boldsymbol{y} = C_{Si}/C_P = 0 \div 10$ при pH = 10. В расчетах использовали значения констант ионизации и произведений растворимости соединений при температуре 25 °C.

Анализ результатов расчетов показал, что в изучаемых системах образование $Ca(OH)_2$ термодинамически невозможно, для него $\Delta G > 0$ (рис. 1). Отрицательные значения ΔG получены для $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$. Однако известно, что данные соли подвергаются гидролизу при $pH \geq 7$, в связи с чем их не удается обнаружить в составе материалов, осажденных в щелочных растворах. Следовательно, термодинамическая возможность их формирования нивелируется кинетическими особенностями кристаллизации и выделение из водных систем брушита и октакальция

фосфата маловероятно в изучаемых условиях. Во всем диапазоне значений $y\Delta G$ для $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ имеет наибольшие (по сравнению с другими малорастворимыми соединениями) отрицательные значения (порядка -18 кДж/моль). При $y \geq 1.5$ совместно с гидроксиапатитом ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА) термодинамически возможно осаждение силиката кальция (рис. 1). Таким образом, согласно данным теоретического расчета в системах $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O при варьировании доли кремниевого агента вероятно формирование $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ или его смеси с $CaSiO_3$.

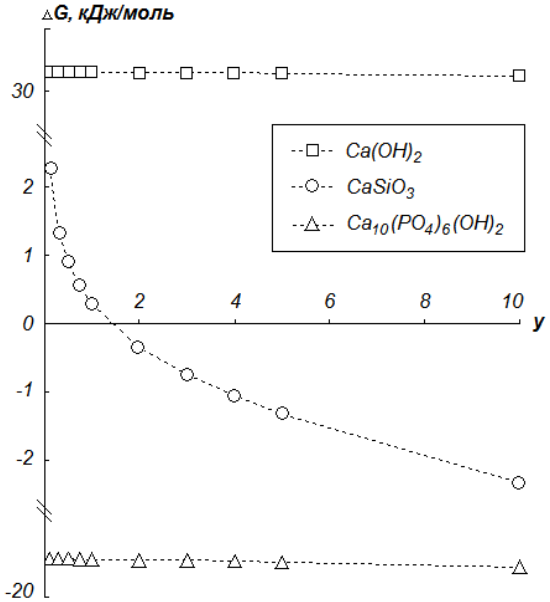


Рис. 1. Зависимости энергии Гиббса кристаллизации малорастворимых соединений кальция от доли кремниевого агента в системе.

Результаты теоретического анализа природы процессов кристаллизации в средах заданного ионного состава подтверждены в экспериментах *in vitro*. Синтез систем $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O проводили путем покапельного приливания раствора $Ca(NO_3)_2$ к раствору, содержащему $(NH_4)_2HPO_4$ и Na_2SiO_3. После смешения компонентов значение pH водной суспензии корректировали до 10.00 ± 0.05 при помощи NH_4OH (конц.) и/или HNO_3 (1:1) и оставляли для кристаллизации в пластиковом сосуде при комнатной температуре (20 ÷ 22 ºС). Через двое суток образовавшиеся осадки отфильтровывали, высушивали при 120 ºС и размалывали до порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Твердые фазы, прокаленные при 300 °С в течение 2 часов, исследовали с применением комплекса физико-химических методов, в числе которых РФА («D8 Advance», Bruker), ИК-Фурье-спектроскопия («ФТ-801», Симекс; таблетки с KBr), анализ удельной поверхности (по методу БЭТ «Сорбтометр»), оптическая микроскопия (микроскоп «Микромед 2» вар. 3-20, Биомед). Химический состав образцов устанавливали по разности начальных и конечных концентраций ионов Ca^{2+}, PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} в маточных растворах. Последние определяли фотометрически с помощью наборов реагентов «Кальций-Ново», «Фосфор-Ново» (ЗАО «Вектор-Бест») и согласно РД 52.24.433-95, соответственно.

Таблица 1.Характеристики процессов фазообразованияв системах $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O и полученных в них твердых фаз.

y	m_{oc}, г	Степень превращения (α)			Массовая доля, %			$S_{уд}$, $м^2/г$	D_{eff}, нм
		Ca^{2+}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	Ca^{2+}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}		
0	3.55	99.6	98.8		38.2	52.8	0	101 ± 5	19.1 ± 0.3
0.1	3.60	99.7	98.2	31.4	37.7	51.9	1.3	93 ± 5	17.2 ± 0.4
0.3	3.83	99.6	97.5	65.6	35.4	48.4	7.8	114 ± 6	17.0 ± 0.4
0.5	4.08	99.6	97.2	76.8	33.2	45.2	14.3	122 ± 6	17.6 ± 0.4
0.75	4.51	99.5	97.2	84.1	30.0	40.9	21.3	160 ± 8	14.9 ± 0.3

y	$m_{ос}$, г	Степень превращения (α)			Массовая доля, %			$S_{уд}$, $м^2/г$	D_{eff}, нм
		Ca^{2+}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	Ca^{2+}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}		
1	4.80	99.8	97.1	87.4	28.3	38.5	27.7	192 ± 10	8.6 ± 0.2
2	6.35	99.8	95.3	90.3	21.4	28.5	43.3	221 ± 11	17.9 ± 0.3
5	11.97	99.4	89.8	98.5	12.3	15.5	68.2	-	-
10	31.12	99.7	85.4	99.3	3.88	4.64	43.1	-	-

Экспериментальное исследование показало, что при варьировании доли кремниевого агента в изучаемых системах в результате осаждения формируются твердые фазы белого цвета. Масса высушенных образцов увеличивается по мере роста исходной концентрации Na_2SiO_3 в реакционной среде (табл. 1). В состав осадков кальций переходит практически полностью, степень превращения (α) по данному иону во всех сериях экспериментов составляет в среднем 99.6%. С увеличением количества добавки остаточная концентрация фосфатов в маточном растворе повышается (α падает). Доля осажденных силикатов при этом быстро нарастает, формируются осадки с высоким содержанием ионов SiO_3^{2-} (табл. 1), которые, вероятно, включены в рентгеноаморфный силикат кальция.

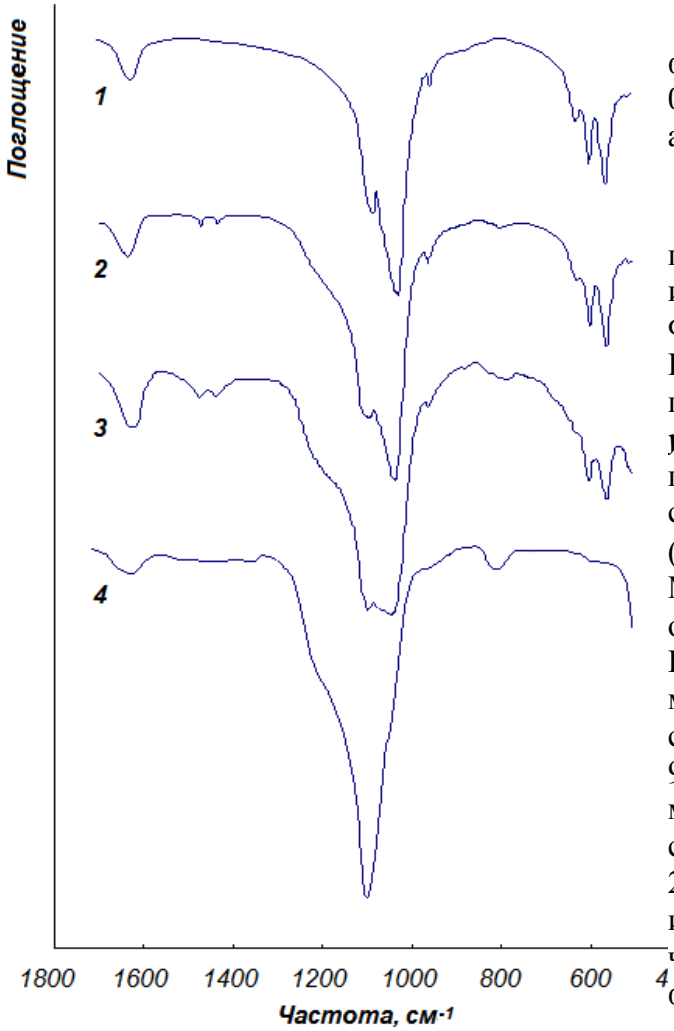


Рис. 2. ИК-спектрытвердых фаз, полученных при*y* = 0 (1), *y* = 0.75 (2), *y* = 2 (3), эталонный спектр аморфного силиката кальция (4)

Данное предположение подтверждают результаты исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 2). Так, в ИК-спектрах твердых фаз, полученных при ***y***≥ 0.75, четко прослеживаются полосы, характерные для аморфного силиката кальция (1092 $см^{-1}$ - ν_{Si-O}, 790 $см^{-1}$ - ν_{Si-O}). Методом РФА в составе всех осадков обнаружен только ГА. В ИК-спектрах ему соответствуют моды колебаний связей P-O в составе PO_4-тетраэдров (565, 603, 962, 1040 и 1090 $см^{-1}$), O-H групп в молекулах адсорбированной и структурно-связанной воды (1650 и 2700 - 3700 $см^{-1}$) и C-O в карбонат-ионах (1420, 1460 и 875 $см^{-1}$), частично встроенных в позиции фосфатов (Б-тип замещения).

Таким образом, данные химического анализа, РФА и ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают результаты термодинамических расчетов и указывают на то, что в системах $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O при ***y***≥ 0.75 совместно осаждаются карбонатзамещенный ГА и аморфный силикат кальция. В условиях, когда 0 <***y***< 0.75, образуется фаза только основного фосфата кальция. Силикат-ионы в данном случае, вероятно, встраиваются в структуру соли, частично замещая фосфаты.

Все полученные твердые фазы обладают развитой поверхностью (табл. 1). $S_{уд.}$

образцов растет по мере увеличения содержания в них кремния и, по-видимому, аморфного силиката кальция. Частицы порошков представляют собой агрегаты микрометровых размеров различной формы. Согласно данным РФА они построены из нанокристаллитов фосфата (табл. 1) и силиката кальция, объединение которых в процессе осаждения приводит к формированию объемных структур со значительной долей внутренних пор.

Таким образом, проведенное теоретическое и экспериментальное исследование кристаллизации в системах $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - Na_2SiO_3 - H_2O позволило определить условия, при которых возможна совместная кристаллизация карбонатзамещенного ГА и аморфного силиката кальция. Установлено, что варьирование состава исходных реакционных сред позволяет получать смеси, содержащие различные количества солей. Материалы на их основе могут быть эффективны в отношении восстановления поврежденных участков твердых тканей в инженерии костной ткани и стоматологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта№ 15-43-04191.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ НОВОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ БИОСОВМЕСТИМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ НАНО- И МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Тюрин А.И., Пирожкова Т.С. Авдеева Г.Ф., Воробьев М.О.

Россия, НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы», ТГУ имени Г.Р. Державина, t-s-pir@ya.ru

Изучение кинетики и микромеханизмов пластической деформации материала, а также определение прочностных и трибологических свойств в микро- и нанообъемах при действии высоких локальных напряжений приобретает все большую актуальность. Это связано со стремлением к лучшему пониманию и изучению природы размерных и скоростных эффектов при переходе на нанометровый уровень размеров существующих и новых наноструктурированных материалов, сделанных из них отдельных частей и готовых изделий. Такой интерес к изучению вопросов поведения материала на наноуровне обусловлен развитием и применением нанотехнологий, современного материаловедения и наноматериаловедения, особенно при разработке и использовании современных наноструктурированных материалов, а также миниатюризацией многих устройств и изделий (например, устройства НЭМС, МЭМС и др.) [1-5].

Для моделирования процессов происходящих при локальном деформации и определения прочностных свойств материала без разрушения всего образца обычно применяют методы микро- и наноиндентирования. Так, например, прочность материала при индентировании чаще всего характеризуется такими величинами, как коэффициент вязкости разрушения – K_c, поверхностная энергия разрушения – G, параметр Палмквиста – α, микрохрупкость – γ и др. Величины K_c, G, α и γ зависят от типа исследуемого материала, величины приложенной нагрузки – P, типа применяемого индентора, температуры и т. д.

Однако, несмотря на достаточно большое количество публикаций по применению методов индентирования для определения упругих, пластичных и прочностных свойств различных материалов [1–8], в литературе до сих пор остаются дискуссионными вопросы исследования кинетики процесса формирования отпечатка на стадии перехода от чисто упругой к упруго-пластической деформации, выявления микромеханизмов пластической деформации начальных стадий пластичности, четко установленных значений критических нагрузок – $P_{кр}$ и глубин отпечатка – $h_{кр}$, при которых для конкретных материалов, с

использованием различных типов инденторов, можно корректно применять расчетные модели разрушения и соответствующие им расчетные значения величин, характеризующих локальные прочностные свойства (K_c, G, α, γ и др.).

Поэтому целью работы являлось исследование масштабного фактора, величины действующей силы и типа индентора на прочность, пластичность и параметры трещиностойкости (K_c, G, α и γ) при динамическом микро- и наноиндентировании.

Для исследования применялся комбинированный метод динамического наноиндентирования. Работа выполнялась на динамических наноиндентометрах Nanotriboindenter TI-950 (Hysitron, USA), G200 (MTS, USA), и ДНТ-3 собственной разработки. В качестве индентора использовались три типа инденторов (Виккерса, Берковича и Бирбаума).

В качестве исследуемых материалов были выбраныновые наноструктурированные керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2), ионные и ковалентные кристаллы (*LiF*, *Si*), металлы (*Al*), полимеры (ПММА, F4 и поликарбонат) и многофазные материалы (магнетит-гематитовые руды). В качестве калибровочного материала применялся плавленый кварц, традиционно используемый для калибровок при наноиндентировании. Индентирование проводилось при комнатной температуре в широком интервале величин прикладываемых нагрузок P (от 10 мкН до 300 Н) и глубин отпечатка h (от 5 нм до 100 мкм).

Это позволило в максимально контролируемых условиях исследовать зону деформирования с характерными размерами от единиц нанометров до нескольких микрон. Знание реальной кинетики формирования отпечатка $P(t)$ и $h(t)$ позволяет непрерывно в реальном времени анализировать скорость деформации в функции мгновенного значения контактных напряжений, выделять различные фазы процесса, проводить их анализ, определять энергетические и активационные характеристики и на основе этих результатов выявлять доминирующие микромеханизмы вытеснения материала из-под индентора [9-12].

Перестроение кинетических зависимостей $P(t)$ и $h(t)$ в характерные $P(h)$-диаграммы позволяет определить переход от чисто упругой к упруго-пластической деформации, а также определять энергетические и активационные характеристики процесса формирования отпечатка (подведенную энергию – $W_п$, возвращенную энергию – $W_в$, энергию, поглощенную при формировании отпечатка, – $W_р$, приведенную энергию – $W_{уд}$, активационный объем –γ и др.).

Параметры трещиностойкости K_c, G, α и γ определялись величинами P, C, r, H и E (где H – твердость материала, E – модуль Юнга).

Анализ проведенных исследований показал, что для всех использованных материалов отпечаток начинает формироваться за счет чисто упругой деформации, величина которой зависит от типа исследуемого материала и скорости относительной деформации. Так, например, для монокристаллов *LiF*, при скорости относительной деформации порядка единиц обратных секунд, чисто упругая деформация материала происходит плоть до нагрузок, равных 12–14 мкН, и глубин отпечатка 2–3 нм, а для плавленого кварца – 50–70 мкН и 10–15 нм, соответственно.

При увеличении нагрузки чисто упругая деформации сменяется упруго-пластической. Это позволяет определять энергетические и активационные характеристики процесса пластической деформации. Полученные значения величин $W_п$, $W_в$, $W_р$ и γ закономерно растут, а $W_{уд}$ – падает с ростом глубины отпечатка.

Расчет приведенной энергии, приходящейся в среднем на один атом материала, вытесненного индентором при формировании отпечатка W, показывает, что эта величина зависит от типа исследованного материала, величины приложенной нагрузки и глубины отпечатка. Числовые значения W для *LiF* и *Al* в интервале h от единиц мкм до 300–400 нм остаются примерно постоянными и составляют величину немного меньше 0,1 эВ/атом. С уменьшением h величина W возрастает, принимая при глубине в единицы-десятки нм

значения порядка 1 эВ/атом. Для *Si*, ZrO_2 и плавленого кварца зависимость $W(h)$ менее выражена, а величина W принимает значения от нескольких десятых (0,6–0,8) до единиц эВ/атом во всем исследованном интервале P и h. Числовые значения γ для всех исследованных материалов принимают при малых глубинах (единицы–десятки нм) величину от нескольких десятых долей до единиц атомарного объема, в зависимости от типа исследуемого материала. При увеличении h γ растет, выходя на стадию насыщения при глубинах 100–400 нм, в зависимости от типа исследованного материала. Например, числовые значения γ на стадии насыщения для *LiF* и *Al* составляли порядка 10–28 $м^3$, а для ZrO_2, Si и плавленого кварца порядка 10–29 $м^3$.

Полученные значения величин W и γ на начальных стадиях пластической деформации всех исследованных материалов ($h<$ 100–400 нм) характерны для моноатомных микромеханизмов пластичности. При больших глубинах ($h>$ 400 нм) в мягких материалах (*LiF*, *Al*) числовые значения величин W и γ принимают значения, характерные для дислокационных микромеханизмов, а в более твердых материалах (ZrO_2, *Si* и плавленый кварц) остаются характерными для моно- или малоатомных микромеханизмов. В интервале 100 нм $<h<$ 400 нм числовые значения величин W и γ для мягких материалов (*LiF*, *Al*) характерны для малоатомных микромеханизмов пластичности (например, краудионы, малоатомные кластеры, сложные комплексы точечных дефектов) или одновременного действия моноатомных и дислокационных микромеханизмов пластичности.

В результате проведенных исследований прочностных свойств ряда материалов были установлены интервалы критических $P_{кр}$ и $h_{кр}$, при которых для каждого из применяемых инденторов выполняются критерии корректного расчета параметров трещиностойкости и определены количественные значения величин K_c, G, α и γ. Установлено, что основные критерии разрушения выполняются только в некотором диапазоне исследованных интервалов P и h, который зависит от типа используемого индентора. Так, например, для индентора Виккерса величина P лежит в интервале 0,4 Н $<P_{кр}<$ 0,7 Н. При этом с увеличением остроты индентора (уменьшением угла при вершине) интервалы $P_{кр}$ и $h_{кр}$ закономерно смещаются в область меньших нагрузок.

Определение числовых значений величин K_c, G, α и γ показывает, что в пределах установленных интервалов $P_{кр}$ и $h_{кр}$ (в которых выполняются критерии корректного расчета параметров трещиностойкости) все они остаются постоянными.

Таким образом, в работе на примере ряда материалов (*LiF*, *Si*, *Al*, керамика на основе ZrO_2, рудные и нерудные фазы магнетит-гематитовых руд и плавленый кварц) исследована кинетика формирования отпечатка. Определены участки чисто упругой и упруго-пластической деформации. Выявлены критерии перехода ($P_{кр}$ и $h_{кр}$) от упругой деформации к упруго-пластической. Определены энергетические характеристики процесса формирования отпечатка, и установлена номенклатура структурных дефектов, ответственных за массоперенос на всех стадиях формирования отпечатка, от единиц нм до нескольких микрон.Установлены интервалы критических значений $P_{кр}$ и $h_{кр}$, при которых для использованных в работе инденторов (Виккерса, Берковича и Бирбаума) выполняются необходимые критерии корректного расчета параметров трещиностойкости. Показано, что в границах установленных интервалов определяемые величины K_c, G, α и γ остаются постоянными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 15-19-00181).

Литература

1. Springer Handbook of Nanotechnology / ed. by B. Bushan. Berlin: Springer, 2010. 1968 p
2. Fischer-Cripps A. C. Nanoindentation. New York:Springer. 2011. 280 p.
3. Armstrong R. W., Elban W. L. Hardness properties across multiscales of applied loads and material structures //Materials Science and Technology. 2012. V. 28. №. 9-10. P. 1060-1071.

4. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments //Journal of materials research. 1992. V. 7. №. 06. P. 1564-1583.
5. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodo-logy // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.
6. Ponton C. B., Rawlings R. D. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations //Materials Science and Technology. 1989. V. 5. №. 9. P. 865-872.
7. Ponton C. B., Rawlings R. D. Vickers indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations //Materials Science and Technology. 1989. V. 5. №. 10.P. 961-976.
8. Voronin G. A.,Zerda T.W., Gubicza J., Dub S.N.Properties of nanostructured diamond-silicon carbide composites sintered by high pressure infiltration technique //Journal of materials research. 2004. V. 19. №. 9. P. 2703-2707.
9. Головин Ю. И., Дуб С.Н., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И. Кинетические особенности деформации твердых тел в нано-и микрообъемах //Физика твердого тела. 2005. Т. 47. №. 6. С. 961-973.
10. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И. Определение времязависимых пластических свойств твердых тел посредством динамического наноиндентирования// Письма в Журнал технической физики. 1997. Т. 23. № 16. С. 15-19.
11. Головин Ю. И., Тюрин А. И. Динамика начальной стадии микроиндентирования ионных кристаллов //Изв. РАН (серия физическая). 1995. С. 49-54.
12. Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 4. С. 46-54.

ИЗУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН
turninanz@gmail.com

На данный момент, одним из наиболее востребованных направлений в науке является создания биоактивных материалов, одним из которых является биоактивное стекло.

Установлено, что биоактивное стекло стимулирует деятельность костных клеток, что приводит к образованию новых костных тканей и ускорению процесса выздоровления. В наши дни биоактивное стекло получило широкое применение в эндопротезировании, стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и косметологии.

Цель данной работы заключалась в исследовании биоактивных свойств стронциевосодержащих боросиликатных стекол с перспективой использования в медицине.

В данной работе были синтезированы стекла в системе$SrO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$, с концентрацией 35-50 мол.% SrO (1 - $45SrO{\cdot}27{,}5B_2O_3{\cdot}27{,}5SiO_2$; 2 - $40SrO{\cdot}30B_2O_3{\cdot}30SiO_2$; 3 - $35SrO{\cdot}32{,}5B_2O_3{\cdot}32{,}5SiO_2$). После того как синтезированные стекла были отожжены в муфельной печи при температуре ниже Tg они были нарезаны в форме пластин, отшлифованы и отполированы.

С целью исследования биоактивных свойств, подготовленные стекла были

помещены в раствор, имитирующий физиологическую жидкость (SBF- simulated body fluid) на время от 0,1 до 14 суток при температуре 37° С и pH=7,4. Состав физиологическогораствора (ФР), подобран таким образом, чтобы по своему составу он имитировал химический состав плазмы человека (Таблица 1).

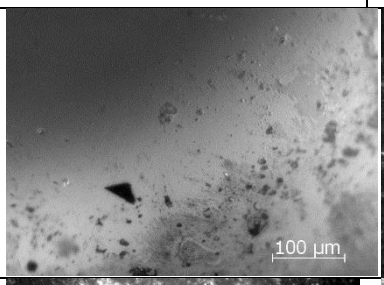
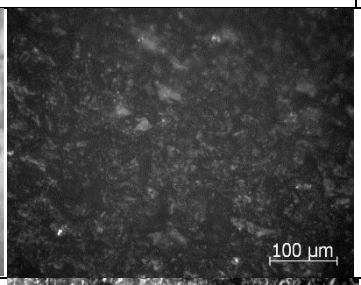
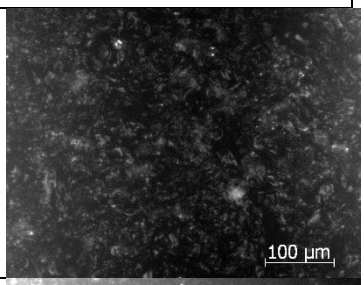
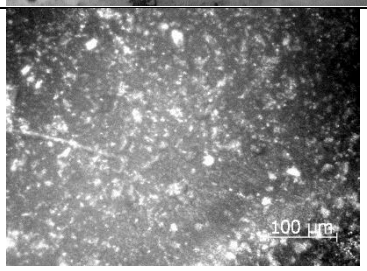
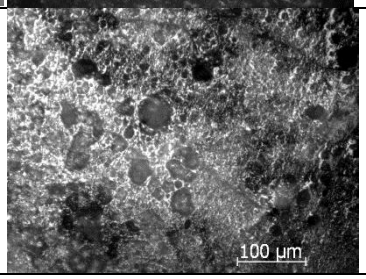
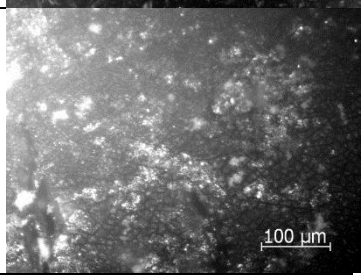
Таблица 1. Химический состав физиологического раствора (ФР)и плазмы крови человека (в ммоль/л)

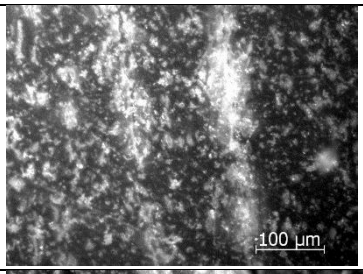
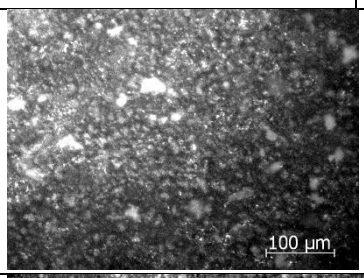
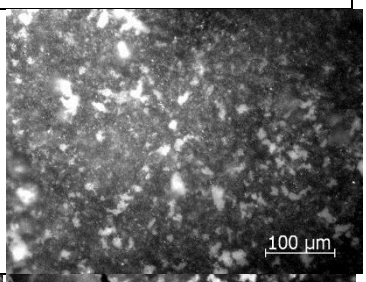
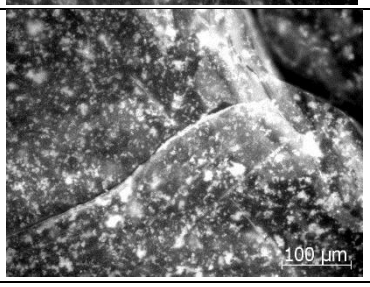
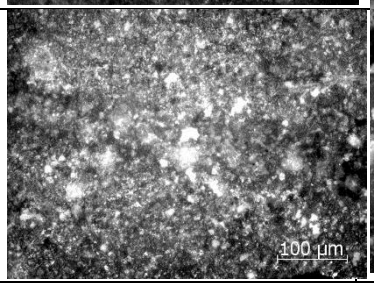
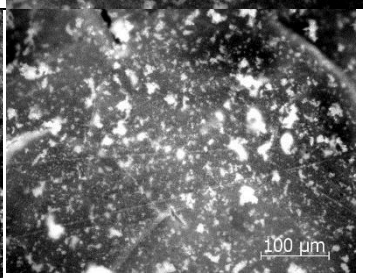
Ион	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
ФР	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
Плазма крови человека	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5

В процессе взаимодействия стекла с физиологической жидкостью происходили физико-химические процессы, приводящие к образованию на поверхности стекла апатитоподобной поликристаллической структуры, которая подтверждается рентгенофазовым анализом,данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопиии микроскопии (таблица 1 и Рис.1).

Микрофотографии образцов стекол были сняты на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer D1m и на электронном микроскопе FEI Quanta Inspect с энергодисперсионной приставкой, рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3.

Таблица 1. Микрофотографии образцов стекол после выдержки их в физиологической жидкости при температуре 37º С и времени 1, 2 и 4 суток

Состав стекла, мол. %	$40SrO{\cdot}30B_2O_3{\cdot}30SiO_2$	$45SrO{\cdot}27{,}5B_2O_3{\cdot}27{,}5\ SiO_2$	$35SrO{\cdot}32{,}5B_2O_3{\cdot}32{,}5\ SiO_2$
До погружения в SBF			
После погружения в SBF, 1 сутки			

Состав стекла, мол. %	$40SrO{\cdot}30B_2O_3{\cdot}30SiO_2$	$45SrO{\cdot}27{,}5B_2O_3{\cdot}$ $27{,}5\ SiO_2$	$35SrO{\cdot}32{,}5B_2O_3{\cdot}$ $32{,}5\ SiO_2$
После погружения в SBF, 2 суток			
После погружения в SBF, 4 суток			

Считается, что ключевым элементом, который обеспечивает высокую биоактивность указанных стекол, является кремний. Гидролиз биостекла в межтканевой жидкости, приводит к образованию тонкого желеобразного слоя (геля) кремниевой кислоты $SiO_2{\cdot}xH_2O$ на поверхности образца стекла. Отрицательно заряженные гидроксильные группы поверхности слоя кремневой кислоты притягивают из окружающего раствора межтканевой жидкости ионы Ca_2^+, заряд поверхности становится положительным, затем на поверхность осаждаются фосфат-ионы – происходит рост слоя гидроксиапатита. Реакция гидролиза исследуемых в настоящей работе стекол приводит к увеличению значения pH. Причем наиболее резкое увеличение значений pH с 7.4 до 7.5 – 7.7 за первые три часа выдержки в ФР. Изменение значений pH физиологического раствора в зависимости от времени выдержки в нем образцов стекла представлены в таблице 1.

При температуре человеческого тела в контакте с водной средой устойчивы только четыре индивидуальных фосфата кальция - монокальциевый фосфат (дигидрофосфат кальция) $Ca(H_2PO_4)_2$, дикальциевый фосфат дигидрат $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, дикальциевый фосфат (гидрофосфат кальция) $CaHPO_4$, октакальциевый фосфат $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4{\cdot}5H_2O$. Водная среда при 37 °C и pH > 5 разлагает фосфаты кальция с образованием гидроксиапатита – наиболее устойчивого фосфата кальция в условиях организма [1 Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал.Том 8. №1. 2004г.]

Таблица 2. Изменение значений pH физиологического раствора в зависимости от времени выдержки в нем образцов стекла

Пластины стекла	Время, ч					
	3	5	7	24	32	49
	pH					
№ 1	7,70	7,82	7,88	7,92	7,86	7,67
№ 2	7,53	7,71	7,75	7,91	7,89	7,65
№ 3	7,51	7,54	7,60	7,70	7,74	7,76

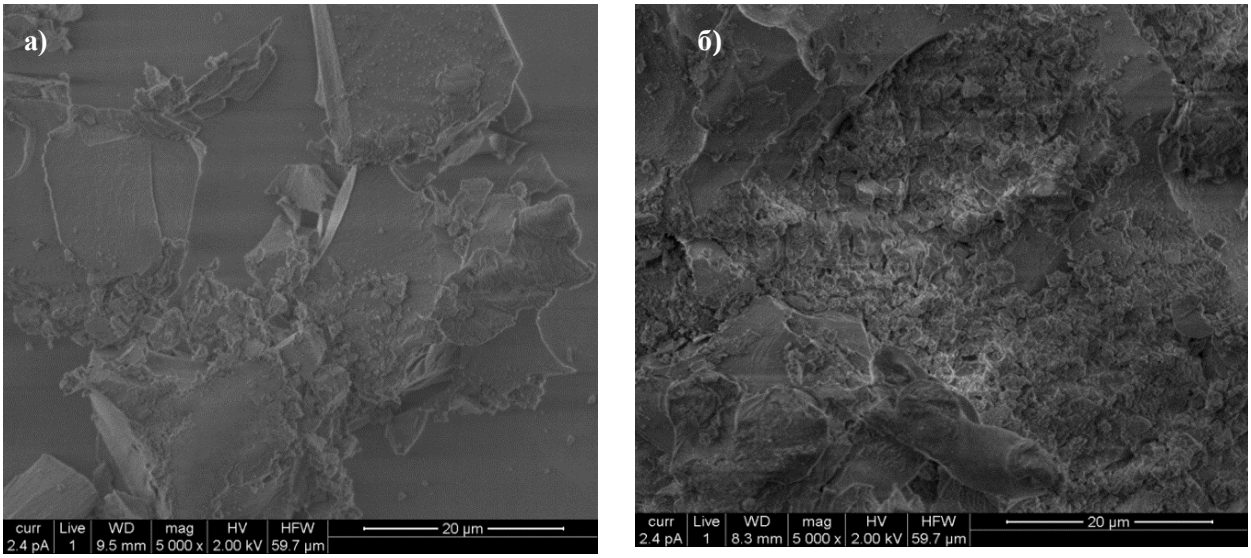


Рис. 1. Электронная микрофотография образца стекла состава $40SrO{\cdot}30B_2O_3{\cdot}30SiO_2$, после выдержки в ФР 1 сутки (а) и 14 суток (б) при Т=37º С, увеличение - 5000 х

Проведены исследования по изучению биоктивных свойств стронциевоборосиликатных стекол. Показано, что выдержка образцов исследуемых стекол с содержанием оксида стронция 35-45 мол.% приводит к интенсивному выщелачиванию щелочноземельного компонента из стекла в раствор. Причем наиболее интенсивное выщелачивание и как следствие, деструкция стекла, происходит при содержании оксида стронция более 35 мол.%. Тем не менее, методами оптической и электронной микроскопии,а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было показано, что на поверхности таких стекол образуется фаза гидроксиапатита. Наибольшее количество гидроксиапатита формируется на поверхности стекла с содержанием стронция 35 мол.%.

Литература

1. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. Том 8. №1. 2004г.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Шишкова Д.К., Насонова М.В., Кудрявцева Ю.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний», 650002, Россия, г. Кемерово, Сосновый бульвар, 6Тел.8(3842)644238
shidk@kemcardio.ru

Для создания изделий сердечно-сосудистой хирургии (протезы сосудов малого диаметра, искусственные клапаны сердца, сердечно-сосудистые заплаты, стенты, матрицы для тканевой инженерии) используются главным образом полимеры: полиэфиры, полиуретаны, полиолефины, полиамиды, фторполимеры. Однако, большинство исследователей считают, что несмотря на достигнутые успехи в области синтеза и модификации полимерных материалов, пока что ни один из них не отвечает полностью всем требованиям, которые предъявляются к материалам, рассчитанным на длительный контакт с кровью. Они должны обладать комплексом специфических свойств: биосовместимостью, тромборезистентностью, антимикробностью, оптимальными прочностными характеристиками. Для окончательного суждения о пригодности к использованию и безопасности полимеров проводятся эксперименты *invivo*. При этом тканевая реакция на имплантат- важный критерий в оценке биосовместимости имплантируемого материала. В соответствии с назначением имплантат должен функционировать в организме в течение заданного периода времени. Замещение имплантата живой тканью включает два параллельных процесса, скорости которых должны в значительной степени совпадать, биодеградацию полимерной конструкции и регенерацию ткани. Поэтому изучение согласованности данных процессов является завершающим этапом разработки полимерных композиций для хирургии. Придание необходимых свойств достигается путем подбора комбинаций биодеградируемых полимеров и разработок новых технологий создания изделий для сердечно-сосудистой хирургии.

Цель работы - оценка морфологических изменений и сроков деградации полимеров при имплантации лабораторным животным.

Материалы и методы.Для исследований были изготовлены мембраныиз биодеградируемых полимеров: полигидроксибутирата с оксивалератом (ПГБВ) с молекулярной массой 404 кД, синтезированный в Институте биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К.Скрябина РАН (Пущино). В качестве сополимеров использовали поли-D,L-лактид (PLA) и поликапролактон (PCL) ("Sigma-Aldrich") в объеме 10% по массе полимера. В качестве растворителя использовали хлороформ. Мембраны были получены двумя способами.Первый метод - полив 3% раствора полимера в хлороформе на обезжиренную поверхность стекла с последующим испарением растворителя. Второй метод –метод элекроспиннинга (Nanon 01A (MECC Inc., Япония))при напряжении 18 Кв и скорости подачи раствора 0,4 мл/ч 8%-го раствора ПГБВ в хлороформе. Эксперименты проводили на самцах крыс линии Wistar. Для изучения динамики биодеградации in vivo пленки имплантировали подкожно крысам весом 80-100 г на сроки 30, 60 суток. На каждую точку исследования было использовано 10 животных. Через всю толщину кожи вдоль позвоночника производили разрез длиной 0,5 см, тупым способом формировали слепой канал длиной 1,5-2,0 см. В данный канал помещали образец мембраны размером 7х7 мм. После окончания эксперимента образцы пленок биоптировали вместе с окружающими тканями, фиксировали в 4% растворе нейтрального формалина с последующим заключением в парафин. Срезы окрашивали гематоксилином и эозином и по Ван Гизон, изучали на световом микроскопе «AXIO Imager.A1» (Carl Zeiss, Германия) при увеличении 100, 200, 400 раз.

Все манипуляции с животными проводили под ингаляционным эфирным наркозом в

условиях чистой операционной с соблюдением правил проведения работ с использованием экспериментальных животных (Приказ № 1179 Минздрава СССР от 10.10.1983 г., Приказ № 267 Минздрава РФ от 19.06.2003 г.).

Результаты.На первом этапе настоящего исследования была изучена тканевая реакция на полимерные образцы при подкожной имплантации лабораторным животным. При удалении изучаемых образцов из подкожных карманов не было отмечено ни одного случая репозиции исследуемых образцов, либо визуально определяемой местной воспалительной реакции со стороны окружающих тканей. При гистологическом изучении эксплантированных мембран наблюдали воспалительную реакцию в тканях, окружающих мембрану из ПГБВ и ПГБ+PLA, которая была однотипна, проявлялась в виде умеренной и очаговой лимфо-гистиоцитарной инфильтрации. Такая картина сохранялась в течение одного месяца. Образцы ПГБ+PLA и ПГБВ+PCL были слабо спаяны с окружающими тканями и окружены тонкой фиброзной капсулой, что согласуется с литературными данными Формирование капсулы вокруг имплантированного материала обусловлено реакцией организма на инородное тело. ПГБ, как и любое инородное тело, покрывается валом из лейкоцитов: сначала нейтрофилов и лимфоцитов, далее эти клетки заменяются моноцитами и макрофагами и постепенно туда мигрируют фибробласты, которые дифференцируются в фиброциты и продуцируют коллаген. Таким образом, инородное тело вместе с макрофагальным валом покрывается соединительнотканной капсулой.

Мембраны, приготовленные методом электроспиннинга, обладали более высокими темпами биодеградации, в отличие от мембран аналогичного состава, приготовленных методом полива. Через 30 суток после подкожной имплантации крысам образцы мембран ПГБВ (полив) и ПГБВ+PLA (полив) эксплантированные образцы сохраняли целостность структуры пленки в капсуле, признаки резорбции, разволокнения мембраны отсутствали, в то время как мембраны аналогичного состава, приготовленные методом электроспиннинга, подверглись значительной деструкции: матрица стала рыхлой, граница мембраны и фиброзной капсулы практически отсутствовали, в толще образца наблюдались многочисленные коллагеновые волокна, отчетливо визуализировались ядра фибробластов. Биодеградация мембраны происходила за счет ее пористости – отчетливо видно, что сквозь поры внутрь мембраны прорастает соединительная ткань, визуализируются коллагеновые волокна, т.е. происходит замещение волокон мембраны на соединительную ткань. Деградация мембран ПГБВ+PCL происходила медленнее и неравномернее. Через 60 суток после имплантации образцы мембран в значительной степени замещались соединительной тканью, матрицы ПГБВ+PCL фрагментарно заполнялись соединительной тканью. Мембраны того же состава методом полива практически не замещались соединительной тканью. Более выраженная воспалительная реакция на всем периоде наблюдения отмечалась при имплантации мембран, состоящих из одного полимера, сополимерные мембраны продемонстрировали в ходе эксперимента лучшие биосовместимые свойства. На скорость биодеградации матриц также влияет и ее состав. Включение полилактида в состав матриц на основе полигидросибутирата-оксивалерата позволяет сократить сроки деградации, а добавление поликапролактона снижает темпы деградации матрицы. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что биосовместимые свойства матриц зависят от состава композиции, а также от способа получения. Морфологические исследования тканей, окружающих мембраны, показали минимальную ответную реакцию организма на имплантацию, которую позволительно считать закономерной физиологической реакцией.

CREATION OF MATERIALS WITH NEW PROPERTIES BY USING NANO-PATTERNED TOPOGRAPHY SURFACE MODIFICATION

Goh Seok Hong[1], Sadovoy A.[2]

[1] *Singapore, Institute of Materials Research and Engineering (IMRE, A*STAR), Gohsh@imre.a-star.edu.sg*

[2] *Singapore, Institute of Materials Research and Engineering (IMRE, A*STAR), Sadovoy@imre.a-star.edu.sg*

Advancement of nanotechnology provides the platform for topography surface modification of materials. Nanoimprint lithography (NIL) is one such technology developed for high-throughput, high resolution and low-cost patterning [1, 2]. It is a simple patterning process that is compatible with most materials and enables patterning of nano-topographies with ease. There are two modes of NIL, thermal and ultraviolet (UV) NIL. Thermal NIL patterned thermoplastic materials or thermal-crosslinked materials at their glass transition (T_g) temperature or crosslinking temperature with pressure respectively. On the other hand, UV NIL patterned UV-crosslinked materials upon UV exposure with pressure. Large scale manufacturing can be achieved using step and flash UV-imprint system[3] or roll to roll nanoimprint system[4].

Using NIL, our group has reported new and additional materials property via topography surface modification in various materials properties such as surface wetting, optical and biological responses. The effect of surface topography can be found in nature to change the surface wetting properties. Super-hydrophobic[5] or high water pinning surfaces[6] are demonstrated by mimicking the topography on lotus leaf and rose petals respectively. For materials optical properties, plasmonic nanostructures patterned on surfaces gives colors to materials without the usage of color dyes[7].

Topography is present in native environment that the cells reside in and the importance of topographical cues in modulating cell behavior is increasingly evident. A new platform for drugs and gene delivery is also made possible via topography surface modification. Patterning of materials enhances the delivery of fluorescence molecules and DNA plasmid into cells, generating additional property to the synthetic materials[8]. Other than mammalian cells, bacteria cells adhesion can also be altered via surface topography. For example, enhanced attachment of *Escherichia coli* (*E-coli*) is observed on hierarchical patterned polymeric films as compared to unpattern films[9].

Topography surface modification also creates a new opportunity for materials in food quality control. A main problem in food industry is the inefficient and poor reliability of food quality assessment resulting in high food wastage, unnecessary cost to suppliers and poor food quality to consumer. As a result, there is an increasing demand for quality assessment through packaging to improve food quality. Fluorescence sensing dyes are responsive to different physical and chemical stimulus, making them a suitable candidate for sensing food quality. Using patterning, a new approach of utilizing fluorescent dyes as a freshness sensor for packed food has been developed for in-situ food quantity monitoring.

In conclusion, NIL is a versatile, simple and high throughput method for surface patterning. As reported, different topography surface modification can create new materials functions and properties leading to new opportunities and applications for existing materials.

Reference

1. Schift, H., *Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review.* Journal of Vacuum Science & Technology B, 2008. **26**(2): p. 458-480.
2. Guo, L.J., Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. Advanced Materials, 2007. **19**(4): p. 495-513.
3. Colburn, M., et al. Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning. 1999.

4. Kooy, N., et al., *A review of roll-to-roll nanoimprint lithography.* Nanoscale Research Letters, 2014. 9(1): p. 320-320.
5. Ho, A.Y.Y., et al., Lotus bioinspired superhydrophobic, self-cleaning surfaces from hierarchically assembled templates. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014. 52(8): p. 603-609.
6. Law, J.B.K., et al., *Bioinspired Ultrahigh Water Pinning Nanostructures.* Langmuir, 2014. 30(1): p. 325-331.
7. Kumar, K., et al., *Printing colour at the optical diffraction limit.* Nat Nano, 2012. 7(9): p. 557-561.
8. Teo, B.K.K., et al., The effect of micro and nanotopography on endocytosis in drug and gene delivery systems. Biomaterials, 2011. 32(36): p. 9866-9875.
9. Zhang, F., et al., Hierarchically imprinted polymer substrates for enhanced attachment of Escherichia coli. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. 343(1): p. 109-114.

RESEARCH AND DEVELOPEMNT OF BIOSENSORS FOR ASSESSMENT OF BOD CONTENT AND TOXIC COMPONENTS IN WATER

Nguyen Quang Huy*, Pham The Hai*, Do Minh Ha*,
Nguyen Lai Thanh, Bui Thi Viet Ha, To Thanh Thuy, Pham Thi Dau

Vietnam –VNU Hanoi University of Sciences. Address: 334 Nguyen Trai st. Hanoi;
** Corresponding s: nguyenquanghuy@vnu.edu.vn; phamthehai@vnu.edu.vn; domh@vnu.edu.vn*

INTRODUCTION

Water is an essential element for human life. Every person needs safe drinking water to survive. At present, groundwater pollution becomes more serious every passing day, which led to so many negative influences on human health, especially in rural areas of Vietnam where people have few chances to access clean water. Moreover, in the urban and industrial areas, many factories and enterprises release wastewater directly into the environment with high Biochemical oxygen demand (BOD) content and high concentrations of toxic compounds. According to a recent study, levels of harmful metals such as iron, manganese, arsenic in groundwater sources in Northern Vietnam were alarmingly high [Winkel 2011]. The water pollution brings about the damaging effects on human health because it is contaminated by bacteria, organic compounds, heavy metals (Arsenic, Cadmium, Mercury and Lead…), hazardous chemical substances or wastewater contaminants (Phenol, Cyanide and TCE…).

In order to control and reduce the worst impacts of the contaminated water, early warning systems for monitoring water quality are required, and thus methods of detecting and analyzing BOD content and toxic components should be enhanced. Currently-used methods (BOD5 to determine BOD content), which are carried out off-line in laboratory, may take several hours to days; they also have low specificities, low sensitivities, and low reproducibility [William el al, 2001]. To overcome these disadvantages, the development of biosensors which are low cost, biocompatible, biooriginal, rapidly responsive and reusable for the purpose of BOD and toxicant detection is thus of a great significance.

APPROACH

Microbial fuel cells (MFC) - a type of bio-electrochemical systems developed recently-have indicated great potentials to be used as biosensors satisfying all the above-mentioned requirements. In an MFC, the chemical energy of substrates is converted to electricity via bacterial metabolism. Based on this operational principle of MFCs and on the substrate specificity of enriched microbial consortia in MFCs, we have attempted to develop MFC-based biosensors for evaluating BOD content and detecting toxic components in treated wastewater.

By another hand, Zebrafish (*Danio rerio)* larvae behavior test is a strong tool for

neurotoxicity researches. Zebrafish embryonic using has many advantages as low cost, large number of progeny and fast development and new discoveries of zebrafish larvae behavior helped this method to gradually replace the one using rodent.

EXPERIMENTAL

Chemicals used for experiment are standard quality for laboratory use: salts (NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$…); trace elements (H_3BO_3, $CaCl_2$, $CoCl_2.6H_2O$…). Glutamate-glucose mixture was used as the sole carbon source and modified to be used as an artificial wastewater throughout this study. Several types of toxic components are used in a toxicity test (lead ($Pb(NO_3)_2$), cyanide phenol), ethanol were diluted to various concentrations.

The materials for the construction of a MFCs contained: polyacrylic frames, Nafion membrane 117 (Dupont, USA), graphite electrode, graphite rod, elastic gasket, … For behavior test: Zebrafish larvae are used for testing positioning distribution and larval locomotion.*The equipment for measurement:* Digital multimeter Extech; Automatic voltmeter KEITHLEY (USA), camera Sony (Japan) with some Video tracking software …

RESULTS AND DISCUSSION

Testing the capability of the MFCs as BOD sensors

In the initial study assessing BOD content in wastewater, we experienced the sensitivity of MFCs or the correlation between the generated electricity and BOD concentrations. In order to examine the difference between the generated current and different concentrations of BOD, we used BOD concentrations of 5 ppm and 50 ppm in two following tests (upward and downward trend of BODs concentrations).



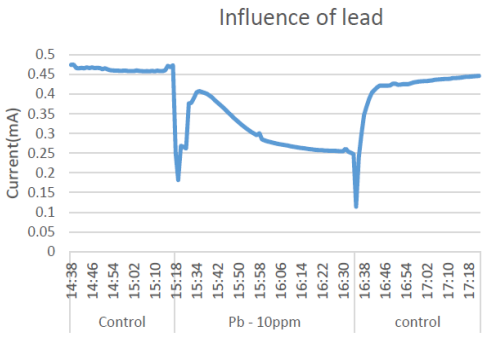
Fig 1A, B: The electrical pattern under the influence of increasing (A) and decreasing (B) BOD content (5-50 ppm), where MFC 6-HH was use as control

These results (Fig1) indicate that MFCs was responsive to different concentrations of BOD. The sensitivity is displayed by the model of generated electricity. Moreover, with the decrease of BOD concentration, the electricity did not decrease immediately, but gradually, which can be considered that organic substrates can accumulate in bacterial cells and are not utilized immediately by microorganisms. Furthermore, the data suggested a linear relationship between the obtained optical electricity (y) and the BOD values in the BOD concentrations (x) range from 1-20 ppm by this equation: $y = 0.0094x + 0.0637$ with $R^2 = 0.9934$.

Testing the detection capability of the toxicant sensor typed MFCs

In our laboratory, the impact of two substances on MFCs was tested, namely lead (Pb(II)) and phenol at given concentrations. The outgoing data- current- was measured and analyzed to demonstrate the ability to interact with toxins of toxicant sensors.

A)



B)

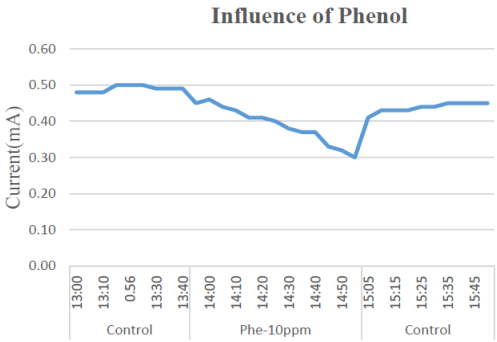


Fig 2A,B: The typical electrical pattern under the effect of Lead Pb(II) and Phenol

By the results, the toxicant sensor typed MFCs containing microbial consortia enriched from waste-sludge consortia have initially shown promising features. The MFCs can detect the presence of some common toxins in wastewater such as lead (Pb(II)) and phenol… However, their responses were not consistent, possibly due to the resistivity of the microorganisms in the MFCs, developed when being challenged with the toxins (Fig 2).

Behavior recording system and Behavior analysis of Zebrafish larvae

Newly hatching zebrafish larvae are transparent so it is difficult to observe larvae in the well. Addition of a light LEDs - system increased the contrast between larvae and surrounding environment, improving video quality, does not yield much heat. The optimized optical height was chosen about 3 meters from the plate to the camera (Fig 3).

Using a lot of software to track the record video and finally, we decided to choose Tracker Video Analysis as the tracking software in our system. Tracker is free software that can track any free movement.The software will use the template image to find the similar image in next frame and track them. It also has a standard coordinate axes to output the locomotion of larvae as a set of points. In the general, the software worked well but it also has the limited that just tracked one well at a time.

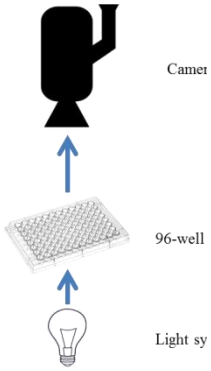


Fig 3. Behavior recording system

By this way, we were successful to build the formula template to calculate all our digital coordinates, after that this data were analysed by Statistic package such as Excel.

By the results, in general ethanol exposure at concentrations (0.5-1%) affected larval behavior as in acute such as chronic effect mode (Fig 4). However, at the high concentrations, the abnormal rate increased fast and the normal morphology did not ensure the normal musculoskeletal system function.

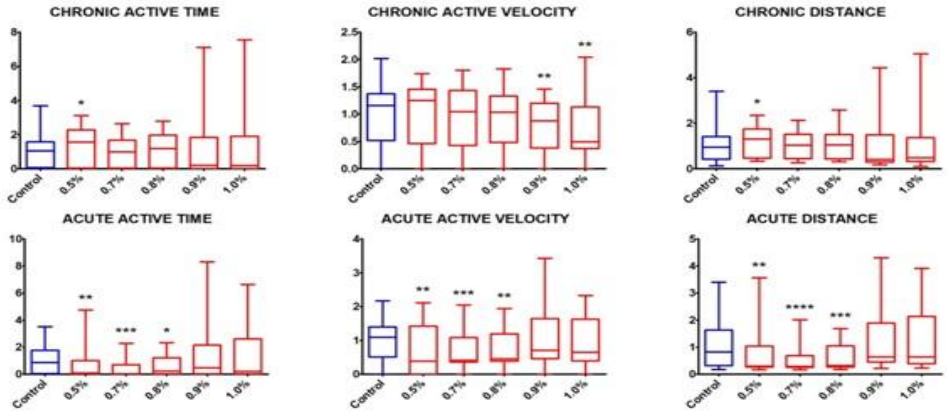


Fig 4. Locomotion analysis of Ethanol chronic (A) and acute (B) effects

GO TO THE FUTURE

R&D of electrochemical technique, solutions for handling pollution in the lakes, fish ponds …

R&D of Genetically Modified Fishes in developing biosensor for rapid assessment toxic components in water and some diseases such as osteoporosis.

R&D of the DR. CALLUX systems for the rapid detection of toxic compounds in water.

REFERENCES

1. Colwill R.M. and Creton R. (2011), “Locomotor behaviors in zebrafish (Danio rerio) larvae”, *Behavioural Processes,* 86 (2), pp. 222-229.
2. William T. T., Schalie van de.,(2001), "Using higher organism in biological early warning systems for real-time toxicity detection", *Biosensors and Bioelectrionics,* pp. 457-465
3. Winkel L. H. E. (2011), "Arsenic pollution of groundwater in Viet nam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century", *Proceeding of the National Academy of Science,* vol. 108, pp. 1246-1251.

СЕКЦИЯ 3. СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ СИЛИКАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА

Арсентьев М.Ю., Егорова Т.Л., Шмигель А.В., Калинина М.В.

Россия, Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН, ars21031960@gmail.com

МатериалысоставаLi_2MeSiO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) рассматриваютсякакперспективнаязамена$LiFePO_4$ [1]. Данные материалы содержат более 2 ионов Li^+ на формульную единицу, что позволяет достичь вдвое большей емкости. Методы прогнозирования свойств материалов являются перспективными для поиска новых материалов с улучшенными свойствами. Одним из методов исследования ионной проводимости в неорганических материалах является метод кристаллохимического анализа с использованием программного пакета TOPOS [2]. В данном методе при анализе каналов миграции катионов используют параметры: радиус сферического домена R_{sd} пустот, радиус каналов R_{ad} [3,4].

197 полиморфных модификаций силиката лития-железа проанализированы с использованием программного пакета TOPOS. На основании данных результатов выявлено, что 51 полиморфная модификация силиката лития-железа не обладает ионной проводимостью достаточной для создания катодного материала на их основе; 146 модификация обладает данным свойством. Данные по некоторым из таких фаз представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ионной проводимости и топологические характеристики каркасов полиморфных модификаций силиката лития-железа.

Номер в Materials Project [5]	R_{ad}, Å	R_{sd}, Å	r_{min}, Å	Размерность каналов миграции Li^+ (в скобках указано число цепочек)	Размерность каркаса
mp-18968	1,69	1,37	1,9	2D	2D($FeSiO_4$)
mp-510708	1,74	1,31	2,07	1D(4)	3D($FeSi_2O_6$)
mp-646320	1,82	1,4	2,04	1D(2)	2D($FeSiO_4$)
mp-761305	1,7	1,46	2,2	2D(2)	3D($FeSi_4O_{10}$)
mp-761332	1,72	1,33	1,92	1D(3)	3D($FeSiO_4$)
mp-761343	1,9	1,4	2,22	1D	1D(Fe_3SiO_{12})
mp-761351	1,68	1,58	2,43	1D	-
mp-761382	1,79	1,36	2,11	1D	3D($Fe_3Si_6O_{16}$)
mp-761394	1,96	1,48	2,33	2D(2)	3D($Fe_2Si_3O_{10}$)
mp-761513	1,79	1,35	1,93	1D	1D(2)($FeSi_3O_7$)
mp-761546	1,92	1,57	2,39	1D	3D($FeSiO_4$)
mp-761594	1,76	1,48	2,11	1D(4)	3D($FeSi_2O_6$)
mp-761624	1,93	1,46	2,27	1D(2)	3D($FeSi_3O_8$)
mp-761705	1,72	1,37	2,1	1D	3D($Fe_4Si_4O_{13}$)
mp-761713	1,81	1,46	3,23	1D	3D($FeSiO_4$)
mp-761735	1,65	1,4	1,86	1D	2D($Fe_2Si_4O_{11}$)
mp-761764	1,75	1,36	1,96	1D(2)	3D($FeSi_6O_{15}$)
mp-761782	1,75	1,33	2,01	2D(2)	2D(SiO_3), 2D(FeO_2)
mp-761820	1,69	1,43	2	1D	3D($FeSi_3O_8$)
mp-761968	1,73	1,37	1,96	1D(4)	3D($FeSi_2O_7$)
mp-761991	1,74	1,34	2,06	1D	2D(Fe_3SiO_8)

Номер в Materials Project [5]	R_{ad}, Å	R_{sd}, Å	r_{min}, Å	Размерность каналов миграции Li^+ (в скобках указано число цепочек)	Размерность каркаса
mp-762533	2,13	1,63	2,81	1D(4)	3D($Fe_2Si_3O_9$)
mp-762539	1,81	1,45	2,42	1D(2)	2D($FeSiO_4$)
mp-762540	1,73	1,4	1,98	1D(2)	3D($FeSiO_4$)
mp-762541	1,86	1,37	2,03	1D(2)	3D($FeSi_3O_9$)
mp-762554	1,71	1,39	1,99	1D(2)	2D($FeSiO_4$)
mp-762557	1,84	1,37	2,15	1D(2)	3D($FeSiO_4$)
mp-762562	1,83	1,53	2,18	1D	3D($FeSi_4O_{10}$)
mp-762565	1,89	1,42	2,39	1D(4)	-
mp-762566	1,91	1,41	2,03	2D(2)	3D($FeSiO_4$)
mp-762570	1,81	1,45	2,76	1D(4)	3D($FeSi_2O_7$)
mp-762576	2,02	1,49	2,26	1D(2)	3D($Fe_2Si_2O_7$)

Известно, что стабильными свойствами могут обладать катодные материалы с 3D структурой каркаса [6]. Выявлены структуры, обладающие 3D структурой каркаса, для которых проанализированы топологические характеристики каналов миграции (рис. 1). На основе данного рис. можно заключить, что наиболее перспективен материал $Li_2Fe_2(SiO_3)_3$ пространственная группа Pnma [62]. Внешний вид каналов миграции Li^+ представлен на рис. 2.

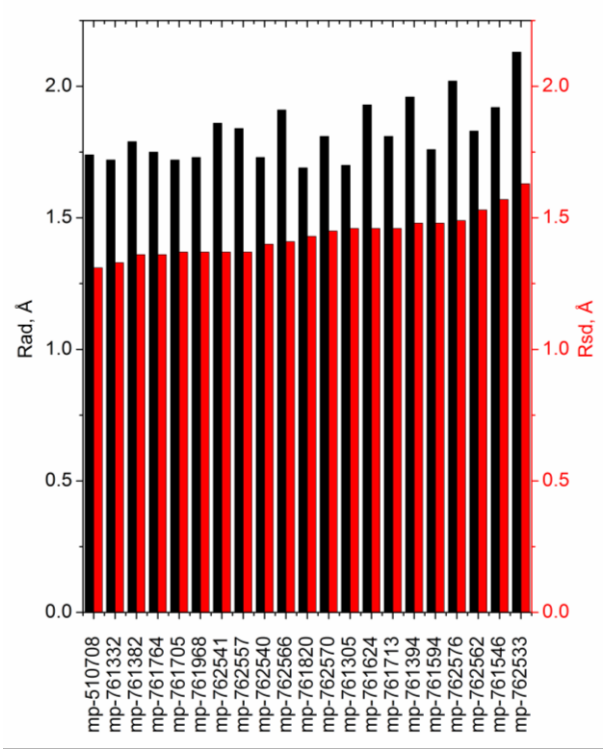


Рис. 1. Характеристика ионной проводимости аллотропных модификаций силиката лития-железа. Обозначения представлены в тексте.

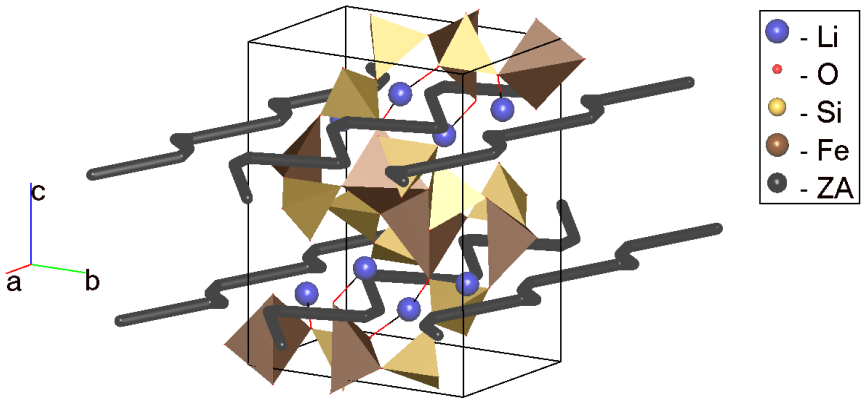


Рис. 2. Внешний вид каналов миграции Li^+ в $Li_2Fe_2(SiO_3)_3$, где ZA – центры пустот.

Для данных перспективных фаз следует в дальнейшем производить поиск путей стабилизации например методами теории функционала электронной плотности. Результаты прогнозирования могут быть использованы в дальнейшем для экспериментальных исследований.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук № МК-6004.2015.3.

Литература

1. D. Lv, J. Bai, P. Zhang, S. Wu, Y. Li, W. Wen, et al., Understanding the High Capacity of Li_2FeSiO_4: In Situ XRD/XANES Study Combined with First-Principles Calculations // Chem. Mater., 2013, vol. 25, pp. 2014-2020.
2. V.A. Blatov, Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS, IUCr CompComm Newsl. 2006 (2006). http://www.iucr.org/resources/commissions/crystallographic-computing/newsletters/7/topos.
3. Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Егорова Т.Л., Приходько А.В., Метод кристаллохимического анализа и теория функционала электронной плотности для анализа ионной проводимости в неорганических соединениях со сложными топологическими характеристиками // Молодой ученый. 2014. № 17. С. 26-29.
4. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Егорова Т.Л., Шмигель А.В., Методы компьютерного моделирования для прогнозирования производительности материалов катодов Li-ионных батарей // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. № 6. С. 22-28.
5. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, et al., Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater., 2013, vol. 1, iss. 1, pp. 011002.
6. A, Saracibar, A, Van der Ven, M,E, Arroyo-de Dompablo, Crystal Structure, Energetics, And Electrochemistry of Li_2FeSiO_4 Polymorphs from First Principles Calculations, Chem, Mater, 24 (2012) 495–503, doi:10,1021/cm202818u

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ САЛЕНОВОГО ТИПА: НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЗАПАСАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Верещагин А.А., Алексеева Е.В., Левин О.В.

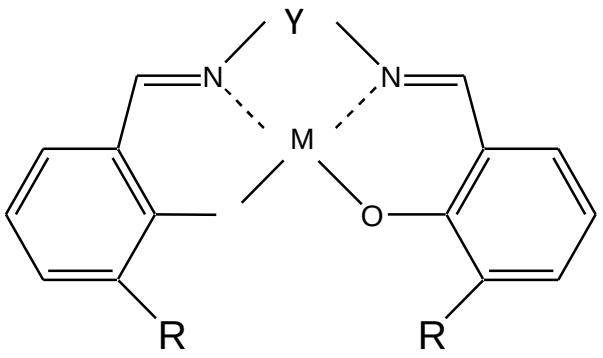
Россия,СПбГУ Институт химии,Anatoliy_Ve@mail.ru

Появление новых технологий в транспортных средствах, промышленной технике, компьютерных технологий открыло массу возможностей для развития той или иной сферы жизни человека. Увеличились темпы добычи и переработки сырья, произошли скачки развития в науке и внедрении технологических разработок. Однако в связи с этим увеличились и топливные потребности, экологические и экономические проблемы. Поэтому все более актуальным становится использование альтернативных источников энергии. Типов таких источников известно достаточно много, среди них важное место занимают электрохимические источники тока. Они обладают функциональностью, портативностью, относительно невысокой стоимостью производимой энергии, а также способностью запасать значительное количество энергиии отдавать её потребителю. Подавляющее большинство электрохимических источников тока на сегодняшний день составляют литий-ионные батареи, которые нашли свое применение в различных портативных электронных устройствах. Однако емкость данных источников тока уже близка к технологическому максимуму. Значительно более низкой стоимостью энергии, возможностью накапливать её и отдавать, а так же длительным сроком службы характеризуются электрохимические конденсаторы, так же известные как двойнослойные суперконденсаторы (ДСК) или ионисторы. Поэтому они стали одними из перспективных электрохимических источников тока. Подобные устройства уже производятся для коммерческого потребления в качестве источников тока для портативных устройств и электромобилей [1, 2]. Так как технологический предел их емкости еще далек, исследования и разработки в области двойнослойных супеконденсаторов активно ведутся в последние годы[3, 4].

Современные суперконденсаторы в основном создаются с использованием углеродных материалов. [5-7]. Однако для их более эффективного использования требуется значительное увеличение удельной энергии, поскольку их емкости не всегда хватает для использования в новых устройствах с всевозрастающими потребностями в энергии [8]. Существуют различные способы повышения удельной энергии ДСК, одним из которых является химическая модификация их электродов путем иммобилизации на поверхностиэнергозапасающих полимеров. К сожалению,увеличение ёмкости сопряжено с появлением тех же проблем, которыми обладают классические батареи и аккумуляторы — уменьшение скоростей заряда-разряда, постепенной деградации активной массы[9]. В связи с этим требуется создание новых материалов, которые могли бы обладать большей емкостью, минимальной деградацией при работе, при этом обладать наименьшей стоимостью. Для достижения таких целейчасто применяются композитные материалы и, в частности, комплексы металлов с основаниями Шиффа [10]. Данные комплексы интересны тем, что обладают уникальными термическими, химическими и проводящими свойствами [11-15].

Применение полимерных пленок металлоорганических комплексов с основаниями Шиффа для модификации электродов в реальных условиях сопряжено с некоторыми трудностями. В качестве растворителя в суперконденсаторах обычно используются анцетонитрил или органические карбонаты, но достичь полного отсутствия воды в технических растворителях не представляется возможным. Без исследования процесса деградации полимерных пленок под действием воды в присутствии кислорода воздуха невозможно создание материала для суперконденсаторов с длительным сроком службы. Поэтому целью данной работы был анализ снижения эксплуатационных характеристик материалов при наличия воды в растворе электролита.

В работе были исследованы полимерные пленки с общей формулой poly[Ni(Schiff)] (Рис1)



M=Ni
[Ni(SalEn)] - R=*H*, Y=CH_2-CH_2

[Ni(CH_3OSalEn)] - R=OCH_3, Y= CH_2-CH_2

[Ni(SaltmEn)] - R= *H*, Y= $C(CH_3)_2$-$C(CH_3)_2$

Ni(CH_3OSaltmEn)] -
R=OCH_3, Y= $C(CH_3)_2$-$C(CH_3)_2$
[Ni(SalPhen)] - R= *H*, Y= *Ph*

[Ni(CH_3OSalPhen)] - R= OCH_3, Y= *Ph*

Рис.1.Сструктуры изучаемых полимеров с общей формулой poly[Ni(Schiff)]

Для оценки электрохимических свойств электроды, модифицированные исследуемыми полимерами, были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Выяснилось, что форма и площадь вольтамперных кривых(ВК) значительно меняются в зависимости от структуры исходного комплекса. Так как деградация полимерных комплексов в растворах, содержащих воду, происходит при атаке на окисленную форму полимера [17], необходимо установить влияние степени окисления на скорость деградации. Для этого проводилось изучение электроактивности полимерных комплексов в системе, состоящей из фонового электролита, содержащего 1% воды при потенциодинамическом циклировании в течение 50 циклов. Параметром оценки стабильности являлся заряд восстановления, который характеризует количество электричества, отдаваемое полимерным комплексом в процессе разряда [17]. В первую очередь, была определена зависимость скорости деградации от диапазона циклирования (табл. 1). При циклировании изучаемых комплексов в присутствии 1% воды в диапазоне от -0,2 В до 0,4 В, скорость деградации электроактивности незамещенных комплексов не высока – падение заряда восстановления не превышает 8%. В случае замещенных метоксикомплексов - уменьшение заряда восстановления достигает18% к 50 циклу. При увеличении диапазона регистрации ВК до 0,6 В наблюдается обратная ситуация со скоростью падения величины заряда;замещенные комплексы деградируют значительнобыстрее, чем их незамещенные структурные аналоги. Особенно высокой стабильность обладает полимерный комплекс poly[Ni(Saltmen)], величина заряда восстановления которого практически не изменяется при снятии ВК в присутствии 1% воды. Как и в случае более узкого диапазона циклирования от -0,2 В до 0,4 В наибольшим зарядом восстановления (0,004С) обладает замещенный комплекс poly[Ni(CH_3OSalphen)]. Из полученных данных видно, что скорость деградации полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа зависит от структуры лиганда. Так, незамещенные полимеры в модельных условиях обладают значительно большей стабильностью. Дальнейшее увеличение диапазона снятия ВК от -0,2 В до 0,8 В приводит к быстрой деградации – заряд восстановления падает на 90% к 50 циклу для всех изучаемых полимерных комплексов. Таким образом, оптимальным диапазоном циклирования является диапазон от -0,2 В до 0,6 В. Результаты анализа экспериментальных данных при разных диапазонах циклирования представлены в Таблице 1.

Табл. 1. Стабильность полимерных комплексов poly[Ni(Schiff)]

Комплекс	-0.2 – 0.4 В		-0.2 – 0.6 В		-0.2 – 0.8 В	
	Заряд восстановления на первом цикле, мАч/г	Capacity retention после 50 циклов, %	Заряд восстановления на первом цикле, мАч/г	Capacity retention после 50 циклов, %	Заряд восстановления на первом цикле, мАч/г	Capacity retention после 50 циклов, %
poly [Ni(Salen)]	18	98	30	80	50	17
Poly[Ni(CH_3OSalen)]	21	84	38	63	43	52
poly [Ni(SalPhen)]	8	92	14	87	25	22
poly [Ni(CH_3OSalPhen)]	23	82	38	72	53	15
poly [Ni(SaltmEn)]	11	98	24	98	48	37
poly [Ni(CH_3OSaltmEn)]	11	87	19	74	29	60

Таким образом, оценка всех полученных экспериментальных данных показала, что структура лиганда оказывает значительное влияние как на параметры переноса заряда в полимерных пленках исследуемых комплексах никеля, так и на их морфологию и стабильность в присутствии воды. Наличие метокси заместителей в фенильных кольцах лиганда увеличивает ёмкость электрода при циклировании в области менее положительных потенциалов, введение метильных заместителей в иминный мост приводит к увеличению стабильности полимерных пленок. По совокупности исследованных параметров: стабильности и максимальной низкочастотной емкости оптимальным полимерным комплексов для модификации электродов суперконденсаторов является poly[Ni(Saltmen)].

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Инновационных технологий композитных наноматериалов, Рентгенодифракционных методов исследования, Геомодели.

Литература

1. R. Kotz, M. Carlen, Electrochim. Acta, 45, 2483–2498 (2000);
2. P Simon, Y Gogotsi,Nature Materials, 7, 11, 359–367 (2008);
3. E Frackowiak, Q Abbas, F Béguin, Journal of Energy Chemistry, 22, 2, 226-240 (2013);
4. F Zhang, F Xiao, ZH Dong, W Shi, Energy and Environmental Science, 6, 6, 1388-1414 (2013);
5. E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon, 39, 937-944 (2001);
6. X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, Electrochin. Acta, 55, 4812-4827 (2010);
7. Z. Feng, R. Xue, X. Shao, Electrochim. Acta, 55, 7334-7350 (2010);

A. Burke, Journal of Power Sources, 91, 37-51 (2000);

8. Малев В. В., Кондратьев В. В., Тимонов А. М., Полимер-модифицированные электроды, Нестор-История, СПб., 2012, с.346;
9. L. Saghatforoush, M. Hasanzadeh, N. Shadjou, B. Khalilzadeh, Electrochim. Acta, 56, 1051-1067, (2011);
10. Y Zhang, J Li, F Gao, F Kang, X Wang, F Ye, J Yang, Electrochim. Acta, 76, 1-7 (2012);
11. V.V. Malev, O.V. Levin, A.M. Timonov, Electrochim. Acta, 108, 313-320, (2013);
12. O.V. Levin, M.P. Karushev, A.M. Timonov, E.V. Alekseeva, Shuanghua Zhang, V.V. Malev, Electrochim. Acta, 109, 153-161, (2013);
13. С.В. Васильева, К.П. Балашев, А.М. Тимонов, Электрохимия, 36, 1, 75-79 (2000);

14. С.В. Васильева, К.П. Балашев, А.М. Тимонов, Электрохимия, 39, 3, 314-317 (2003);.
15. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, Annal. Chim. Bd, 503 84-90, (1933);
16. lectrochemical Study and Some Characteristics. New Journal of Chemistry, 1992. 16(6): p. 697-703.
17. Chiang, L., et al., Radical Localization in a Series of Symmetric Ni-II Complexes withOxidized Salen Ligands.ChemistryEuropean Journal, 2012. 18(44): p. 14117-14127.

ЛИОФИЛЬНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА.

Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В.
Россия, СПбГТИ (ТУ), elchemorg@gmail.com

Современные химические источники тока (ХИТ) – литий-ионные системы и суперконденсаторы – являются наиболее перспективными и эффективными энергетическими системами своего класса. Область применения подобных систем достаточно широка: аккумуляторные батареи военного и бытового назначения, сетевые накопители электроэнергии, элементы питания для медицинской техники и электроники (гаджетов). Основным вектором направления в разработках подобных систем служит синтез электродных материалов и электролитов на базе апротонных диполярных растворителей (АДР). Применение неводных систем обуславливается более широким окном термодинамической устойчивости и многообразием органических сред с уникальными физико-химическими свойствами. При синтезе электродных материалов ставятся задачи получения наиболее экономически и технологически выгодного материала, способного интеркалировать-деинтеркалировать ионы лития и быть электрохимически стабильным во времени т.е. циклируемым.

В связи с этим вполне обоснованным является изучение поверхностных процессов и явлений на межфазной границе «компонент электрода – электролит». Очевидно, что компоненты электрода должны быть лиофильны, т.е. смачиваемы электролитом. Мерой лиофильности при этом служит интегральная теплота смачивания (ИТС). Она достаточно просто измеряется прямым калориметрическим методом. Классическими электродами, применяемыми в электрохимической технологии, служат активированные угли (АУ). Они обладают высокими параметрами пористости и дисперсности, что обуславливает их большую удельную поверхность (до 1900 $м^2/г$). Наиболее распространенными АДР считаются ацетонитрил, пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, различные амиды и алкилфосфаты.

В данном исследовании производились измерения интегральной теплоты при смачивании активированного угля марки NoritDLCSupra 50 рядом апротонных диполярных растворителей. Измерение производилось в калориметре адиабатического типа, схема которого изображена на рисунке 1. Калориметр состоял из сосуда Дъюра (1) с термоизолирующей пробкой (2), в который загружалась навеска (7) активированного угля массой 2 грамма. Также в сосуд Дъюара помещались датчик термосопротивления (4), нагревательный терморезистор (6), трубка с тонкостенным шариком (3), наполненная 10 миллилитрами исследуемой жидкости (8) и снабженная бойком (5).

Калориметр был подключен через измерительный мост к вольтметру с функцией самописца. Методика эксперимента включала термостабилизацию системы до отклонений на 3 милливольт в минуту, пробой тонкостенного шарика (смачивание), повторная термостабилизацию, принудительный нагрев терморезистором с номинальным сопротивлением 100 Ом током в 100 мА в течение 5 минут, что сообщало системе тепло в 300 Джоулей.

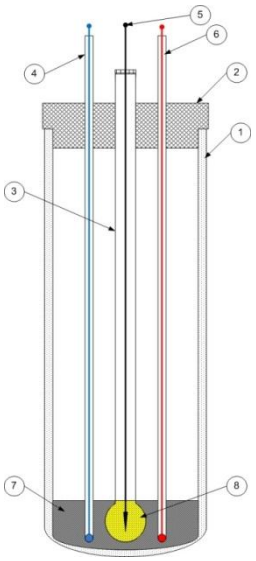


Рис.1. Схема калориметра.

Удельное значение интегральной теплоты смачиваниярассчитывалось по формуле:

$$Q_w = \frac{Q_h}{m_c} \cdot \frac{\Delta T_w}{\Delta T_h}$$

где Q_w – интегральная теплота смачивания, Дж/г;
Q_h – теплота принудительного нагрева, Дж;
m_c – масса навески, г
ΔT_w – температурный градиент при смачивании, К;
ΔT_h – температурный градиент при нагреве, К;

Обработка полученных результатов производилась методом средневзвешенных значений. Результаты представлены в таблице 1.

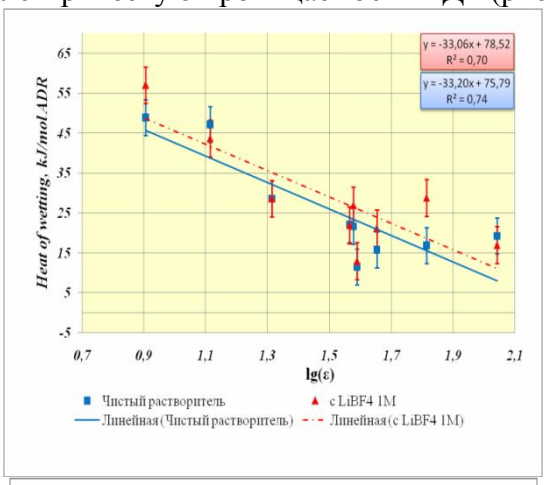
Таблица 1 – Значения ИТС АУ NoritDLCSupra 50 рядом АДР и 1М раствором $LiBF_4$

АДР	$Q_w, \frac{Дж}{г}$		$Q_w, \frac{кДж}{моль\ (угля)}$		$Q_w, \frac{кДж}{моль\ (АДР)}$	
	чистый	1М $LiBF_4$	чистый	1М $LiBF_4$	чистый	1М $LiBF_4$
Ацетонитрил	279,07	296,22	3,35	3,56	11,46	12,95
Диметилсульфоксид	202,07	267,55	2,43	3,21	15,79	21,18
Пропиленкарбонат	164,92	283,75	1,98	3,41	16,84	28,78
Диметилацетамид	247,99	307,44	2,98	3,69	21,60	26,96
Диметилформамид	302,45	294,24	3,63	3,53	22,11	21,94
Формамид	426,22	361,37	5,12	4,34	19,20	16,95
Триметилфосфат	204,02	211,48	2,45	2,54	28,56	28,59
Триэтилфосфат	258,59	257,99	3,11	3,10	47,10	43,67
Трибутилфосфат	183,38	248,80	2,20	2,99	48,84	57,01
Вода	29,76	61,18	0,36	0,73	0,54	1,18

Полученные значения ИТС взаимосвязаны с диэлектрической проницаемостью АДР и электропроводностью 1М раствора LiBF4 (рис. 2). Также имеется тренд зависимости между лиофильными характеристиками пары «АУ-АДР» и электрохимическим поведением макетов CR2032 симметричных суперконденсаторов.

Математически смоделированный параметр L (лиофильности) с достаточно большой

степенью адекватности коррелирует с измеренными значениями ИТС. Параметр лиофильности представляет собой выражение вида $L = \frac{C_p^{ADR}}{\eta \cdot \varepsilon}$, и включает в себя теплоемкость,вязкость и диэлектрическую проницаемость АДР (рис.3) .



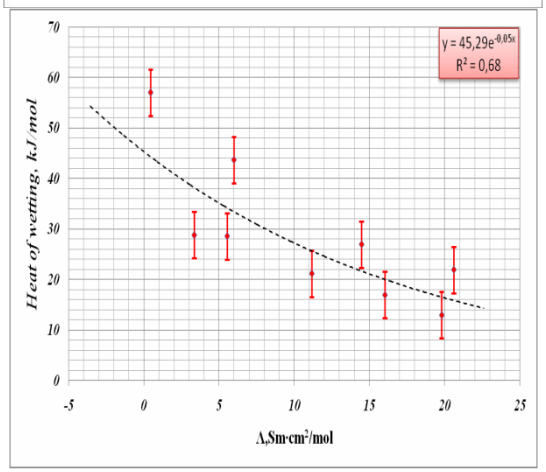


Рис.2.Зависимость ИТС АУ NoritDLCSupra 50 от диэлектрической постоянной и молярной электропроводности смачивающей жидкости.

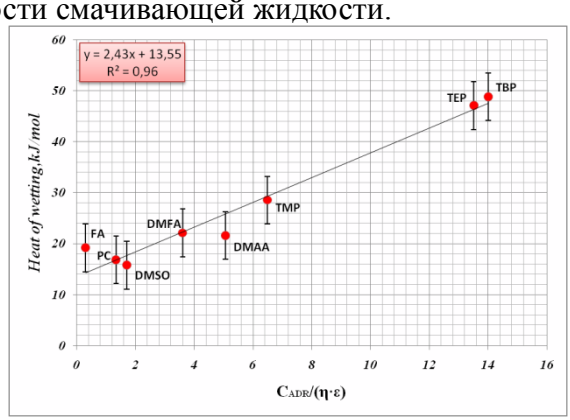


Рис.3.Корреляция ИТС АУ NoritDLCSupra 50 от параметра лиофильности $L = \frac{C_p^{ADR}}{\eta \cdot \varepsilon}$

Литература

1. Сумм Б.Д. Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., «Химия», 1976. 71-75 с.
2. Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В. и др. Исследование лиофильных характеристик высокодисперсных углеродных материалов/ Материалы V научно-технической конференции «Неделя науки – 2015», СПб, 2015. 257 с.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CeO_2-Gd_2O_3 ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Егорова Т.Л.[1], Калинина М.В.[1], Морозова Л.В.[1], Арсентьев М.Ю.[1], Шилова О.А.[1,2]

[1] Россия, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
[2]Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И.Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»
egorova.offver@gamil.com

Перспективным направлением распределенной энергетики в настоящее время является разработка и использование электрохимических генераторов тока на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), что позволяет существенно повысить энергосбережение и экономию топлива.В качестве топлива ТОТЭ могут быть использованы любые углеводороды, продукты технической деятельности человека, отходы промышленного производства, сельского хозяйства. При этом электрохимическое, «низкотемпературное» сжигание топлива обеспечивает высокую экологичность и КПД процесса. Все это обеспечивает большую перспективу использования ТОТЭ для удовлетворения непрерывно возрастающей потребности человечества в электроэнергии.

В качестве альтернативы наиболее широко применяемому электролиту на основе ZrO_2, используют и другие кислородпроводящие электролиты (например, на основе CeO_2) с более оптимальными характеристиками, что открывает возможность понижения рабочих температур ТОТЭ.

Целью данной работы является разработка технологических основ направленного жидкофазного синтеза на базе метода совместного осаждения гидроксидов для получения порошков-прекурсоров и керамических оксидных нанокомпозитов заданного химического состава в системе CeO_2-Gd_2O_3. Исследование их физико-химических и электротранспортных свойств. Синтез нанодисперсных порошков в системе CeO_2-Gd_2O_3 осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов церия и гадолиния. В качестве исходных реагентов были выбраны водные растворы нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и водный раствор аммиака. Для синтеза образцов с разным концентрационным соотношением оксидов в системе CeO_2-Gd_2O_3 были приготовлены разбавленные растворы (~0.1 М) солей $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Процесс соосаждения гидроксидов осуществляли при значениях pH в интервале 10.7–10.9, при концентрации NH_4OH ~1 М, скорость осаждения v = 0,02 л/ч.Гелеобразный осадок гидроксидов фильтровали, а затем подвергали замораживаниию при –25 ^oC (24 ч).

Синтезированный ксерогель является мезопористым с площадью удельной поверхности ~100 $м^2/г$, средний размер пор составляет ~3–4 нм. В качестве примера нарис.1а,б представлены процессы термолиза полученного ксерогеля состава $(CeO_2)_{0.97}(Gd_2O_3)_{0.03}$. На рис. 1а приведены данные для осадка, не подвергнутого криохимической обработке. На кривой ДТА фиксируется два тепловых эффекта: эндотермический с максимумом~120^oC и экзотермический в области 435°C. Широкий эндоэффект свидетельствуют о процессе удаления как слабо связанной дисперсионной, так и структурно связанной воды. Процесс дегидратации осадка происходит в два этапа, что также отражается и на кривой ТГ (две ступени). Экзоэффект на кривой ДТА (400 ^oC) для порошка, подвергнутого криохимической обработке, свидетельствует о начале процесса кристаллизации твердого раствора на основе оксида церия в кубической структуре типа флюорита (f-CeO_2), что подтверждено данными РФА.

При изучении процессов термолиза полученных ксерогелей установлено, что на кривых ДТА рис.1б образцов, подвергнутых замораживанию, отсутствуют эндотермические эффекты, соответствующие процессам дегидратации, что

свидетельствует об удалении адсорбционной и большей части кристаллизационной воды в процессе замораживания осажденного продукта. Потеря массы в замороженном ксерогеле намного ниже (15%), чем в образце без криохимической обработки (40%). Кроме того, наблюдается снижение температуры кристаллизации твердого раствора CeO_2-Gd_2O_3 (435°C→ 400°C), что обусловлено увеличением дисперсности и химической активностью ксерогеля. Средний размер кристаллитов в синтезированном порошке состава $(CeO_2)_{0.97}(Gd_2O_3)_{0.03}$составляет 8–10 нм.

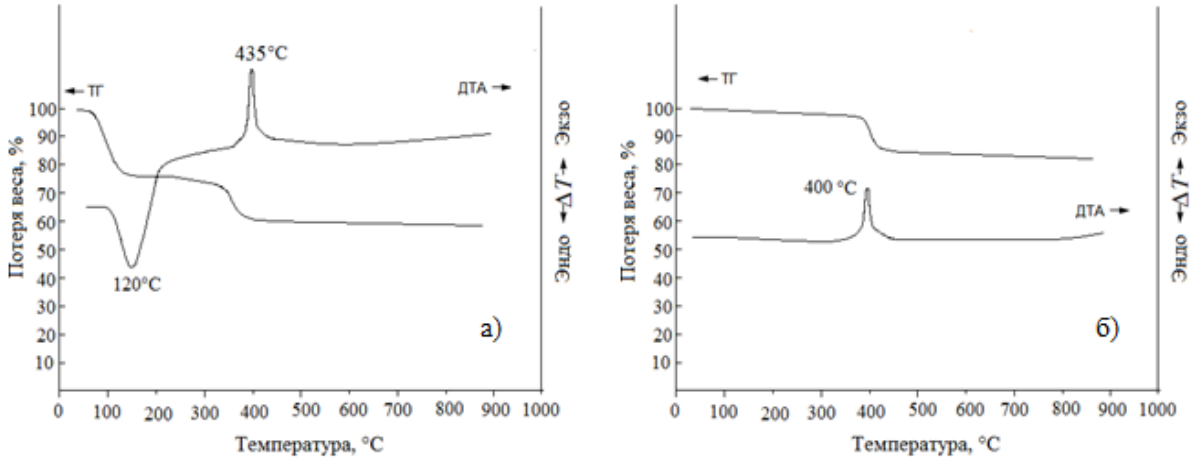


Рис.1. Стадии процесса термолиза ксерогеля состава $(CeO_2)_{0.97}(Gd_2O_3)_{0.03}$, полученного методом совместного осаждения: а) без замораживания; б) после замораживания при -25°C (24 ч).

По данным рентгенофазового анализа обжиг образцов до 900°C приводит к образованию стабильной кубической структуры типа CaF_2, рис.2б. При дальнейшей термообработке структура твердого раствора в интервале температур 900-1300 °C не изменяется рис.2в.

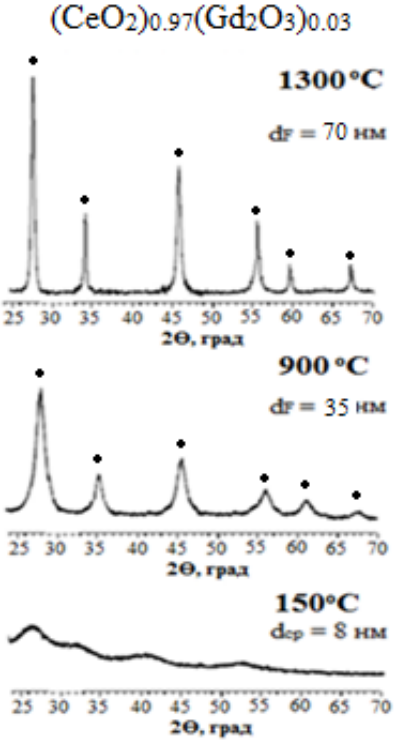


Рис.2 (а,б,в). Последовательность образования керамического нанокомпозита состава $(CeO_2)_{0.97}(Gd_2O_3)_{0.03}$. а –аморфный ксерогель (обжиг при 150°C, 1 ч), б – нанопорошок (обжиг 900°C, 1 ч), в – нанопорошок (обжиг 1300°C, 2 ч).

В структуре CeO_2 при замещении Ce^{4+} на трехвалентный Gd^{3+} образуются подвижные кислородные вакансии, обуславливающие кислородно-ионную проводимость.

Процессы дефектообразования могут быть представлены в виде следующего квазихимического уравнения:

$$Gd_2O_3 \xrightarrow{CeO_2} 2Gd'_{Ce} + 3O^x_o + V_o^{\cdot\cdot}\ ,$$

где Gd'_{Ce} - ион гадолиния на месте иона Ce^{4+}с отрицательным зарядом, $V_o^{\cdot\cdot}$ - кислородная вакансия с положительным зарядом, компенсирующим заряд допанта.

На рис.3 показаны температурные зависимости удельной электропроводности образцов различных составов в системе CeO_2 -Gd_2O_3.

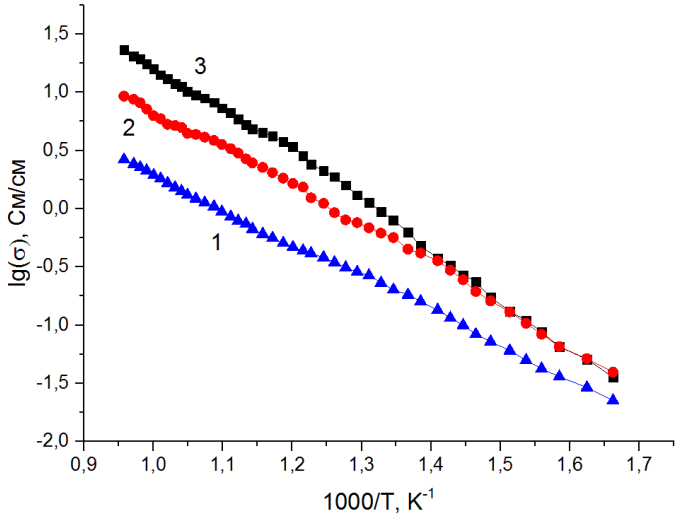


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов составов: 1 - $(CeO_2)_{0.97}(Gd_2O_3)_{0.03}$; 2 – $(CeO_2)_{0.95}(Gd_2O_3)_{0.05}$; 3 - $(CeO_2)_{0.93}(Gd_2O_3)_{0.07}$

Как видно из рис.3, с увеличением концентрации оксида гадолиния проводимость увеличивается, по-видимому, она носит экстремальный характер.

Определение чисел переноса по методу Веста-Таллана позволило установить соотношение электронной и ионной доли проводимости в исследуемых образцах. Установлено, что проводимость является смешанной преимущественно при высоких температурах с числом переноса электронов - t_e = 0,12 при 300°С и t_e =0,80 при 800°С.

Полученные нанокомпозитные материалы по своим физико-химическим (таблица) и электротранспортным свойствам перспективны в качестве твердооксидных электролитов для среднетемпературных топливных элементов.

Таблица. Физико-химические свойства твердых растворов в системе CeO_2 -Gd_2O_3

№	Состав образца	Р,%	Плотность, ρ, г/см^3	d, нм	α·10^{-6} К$^{-1}$	σ, См·см$^{-1}$ 750°С	Структура
1	$(CeO_2)_{0.97}(Gd_2O_3)_{0.03}$	14,7286	6, 5013	82	11,2	3,8	F
2	$(CeO_2)_{0.95}(Gd_2O_3)_{0.05}$	14,1340	6,7549	77	10,6	6,29	F
3	$(CeO_2)_{0.93}(Gd_2O_3)_{0.07}$	12,6266	7,1036	80	9,8	12,54	F

СОЗДАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.
Россия, ИФХЭ РАН, emelyanenko.kirill@gmail.com

Облучение материалов ультракороткими лазерными импульсами часто приводит к модифицированию поверхности. Эта модификация, в частности, связана с формированием поверхностных структур, характеризующихся размерами, относящимся к разным пространственным масштабам, т.е. образующих многомодальную шероховатость. Последующая химическая обработка поверхности веществами с низкой поверхностной энергией (гидрофобными агентами) позволяет получить супергидрофобные покрытия с уникальными функциональными свойствами. Такие покрытия представляют значительный интерес, как для исследователей, так и для промышленности, т.к. область их применения чрезвычайно широка.

На текущий момент существует хорошо проверенная процедура создания супергидрофобных поверхностей, включающая решение трех задач. Первая задача – химическая обработка поверхности гидрофобным агентом для того, чтобы понизить поверхностную энергию обрабатываемого материала. Вторая – выбор подходящей формы элементов текстуры поверхности. Решение этих задач нацелено на получение поверхностей, характеризуемых юнговским углом смачивания, превышающим 90 градусов. Третья задача – обеспечение гетерогенного режима смачивания – решается подбором способа обработки поверхности, приводящего к многомодальной шероховатости.

В современной литературе используется множество различных способов формирования многомодальной поверхности, таких как анодирование, литография, осаждение из растворов и прочие [1]. Однако, поверхностные текстуры, получаемые большинством из указанных методов, характеризует низкая механическая стойкость, что препятствует использованию супергидрофобных покрытий на основе этих текстур в тяжелых условиях эксплуатации. В связи с этим во многих лабораториях интенсивно работают над созданием покрытий, которые бы обладали продолжительной механической и химической стойкостью в различных эксплуатационных условиях.

Текстурирование поверхности лазерной обработкой имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами, поскольку взаимодействие лазерного излучения с поверхностью может существенно и контролируемо изменить физико-химические свойства поверхностных слоев, такие как химический и фазовый составы, стойкость к истиранию, твердость и другие.

Текстурирование с помощью пико-, фемто- и наносекундных лазеров особенно удобно для широкой области применения, в силу легкости внедрения, высокой воспроизводимости и возможности масштабирования путем параллельной обработки.

Имеется целый ряд преимуществ лазерной обработки поверхностей при их текстурировании с целью дальнейшего получения супергидрофобных покрытий. Во-первых, при такой обработке происходит вызываемое быстрым локальным нагревом и таким же быстрым охлаждением упрочнение поверхности, как за счет уменьшения размеров зерен, так и в связи с поверхностным концентрированием дефектов решетки. Во-вторых, нагрев поверхности в атмосферных условиях или в присутствии кислорода, при правильно подобранных параметрах лазерной обработки, приводит к образованию оксидных слоев с желаемым фазовым составом и толщиной. В-третьих, диффузионное спекание нагретой лазером поверхности с наночастицами, образующимися в плазме абляционного факела, обеспечивает высокую механическую стойкость слоя таких частиц. И, наконец, характерной особенностью текстур с многомодальной шероховатостью, созданных лазерной обработкой, является наличие микроструктур, защищающих

нанотекстуры, расположенные во впадинах микрорельефа, от механического разрушения при абразивных воздействиях. В то же время, поверхности, созданные с помощью лазеров, имеющих разную длительность импульса (пико-, фемто- или наносекундными лазерами), могут существенно различаться по морфологии, элементному составу (для многокомпонентных материалов), прочности, механической и химической стабильности (Рис.1).

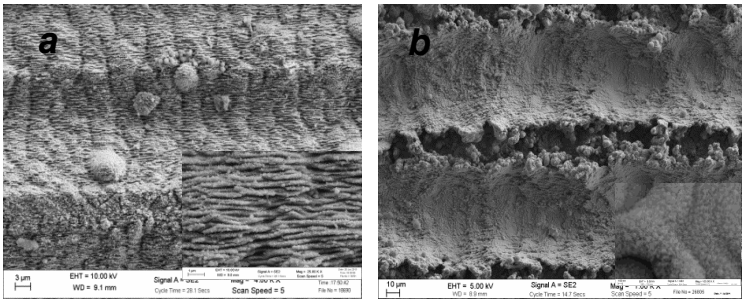


Рис.1 SEM изображения поверхности низкоуглеродистой стали, полученной с применением фемтосекундной лазерной обработкой (а) и нержавеющей стали, текстурированной наносекундным лазером (б). Длина волны лазерного излучения для обеих обработок составляла λ=1.064 мкм.

Лазерная обработка с последующей химической гидрофобизацией поверхности позволяет получить супергидрофобные покрытия, т.е. такие покрытия, которые характеризуются как высоким углом смачивания (> 150°), так и низким гистерезисом смачивания.

До настоящего времени в литературе для создания супергидрофобных покрытий наиболее часто обрабатываемые поверхности текстурировали фемтосекундными лазерами. Однако, как было обнаружено в наших исследованиях, наносекундная лазерная обработка позволяет получать механически более прочные покрытия. В нашей работе мы использовали лазерный комплекс Аргент-М (Россия) с длиной волны λ=1.064мкм и возможностью изменять длительность импульса от 4 до 250 наносекунд, частоту импульсов до 80 кГц, скорость перемещения лазерного луча, а также мощность излучения. Такие широкие возможности для вариации параметров позволяют подобрать подходящий режим для создания супергидрофобных покрытий на самых разных материалах, от различных металлов до силоксановой резины.

Для исследования механической прочности супергидрофобных покрытий мы экспериментально анализировали их стойкость к кавитационной и абразивной нагрузкам. Наши исследования показали, что для покрытий, созданных с помощью фемтосекундного лазера, при воздействии обоих типов механических нагрузок происходит значительное разрушение поверхности. Так, под действием кавитационной нагрузки с поверхности удаляются наночастицы, а при абразивном воздействии разрушается микротекстура. В противоположность этому, морфология поверхностей, полученных наносекундной лазерной обработкой, в значительной степени сохраняется после длительных кавитационной и абразивной нагрузок. Для демонстрации стойкости супергидрофобных покрытий, полученных фемто- и наносекундным лазерным текстурированием, на рис. 2 представлено изменение углов смачивания и скатывания после абразивной обработки различной длительности. Покрытия, полученные с применением фемтосекундной лазерной обработки теряют свои супергидрофобные свойства очень быстро. За 5 минут абразивного воздействия угол скатывания повышается до 90 градусов, указывая на потерю супергидрофобного состояния поверхности. Покрытия, полученные с помощью наносекундного лазера, напротив, показывают очень незначительное изменение параметров смачивания, по сравнению с исходными, после 40 минут абразивного воздействия.

Дополнительным преимуществом лазерного текстурирования является, во-первых возможность последующей функционализации поверхности, во-вторых, способность

покрытий к самозалечиванию, связанная с особенностями текстуры. Так, экспонирование образцов, текстурированных лазерным пучком, в плазме озона в присутствии УФ излучения приводит к обогащению поверхности гидроксильными группами. Такие группы играют роль активных центров для хемосорбции гидрофобного агента к поверхности. Именно химический характер связи гидрофобного агента с поверхностью обеспечивает химическую стойкость супергидрофобного покрытия при длительном контакте с водными средами, насыщенными парами, или при циклических изменениях температур в широких пределах.

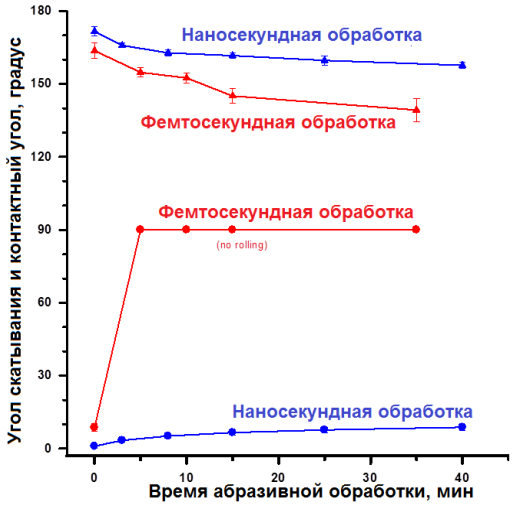


Рис. 2. Зависимость углов смачивания и скатывания от времени абразивной обработки для поверхностей, полученных с применением наносекундного (синие кривые) и фемтосекундного (красные кривые) лазера.

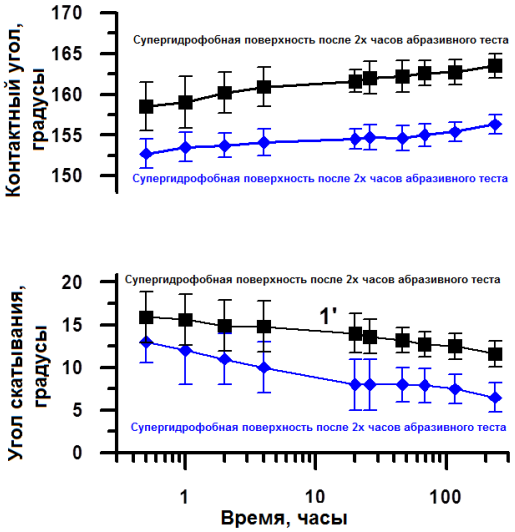


Рис. 3. Зависимость углов смачивания и скатывания от времени самовосстановления после абразивной и кавитационной обработок.

Уникальная способность супергидрофобных покрытий, полученных с помощью лазерного текстурирования, к самозалечиванию (Рис. 3) обеспечивается повторной адсорбцией гидрофобного агента на области поверхности, с которых гидрофобные молекулы были удалены во время абразивного или кавитационного воздействия. Такая повторная адсорбция возможна благодаря двум различным механизмам. С одной стороны, особенности текстуры поверхности, получаемой при воздействии лазерного излучения, способствуют капиллярной инкапсуляции гидрофобного агента в порах покрытия на этапе его изготовления. Разрушающее механическое воздействие на супергидрофобные поверхности приводит к частичному удалению гидрофобного агента. Возникающий при этом градиент поверхностной энергии границы твердое/газ вызывает диффузию гидрофобного агента из капиллярных мостиков капсулированного в порах гидрофобного агента к зонам поверхности с удаленным гидрофобным агентом. Здесь проявляется еще одно преимущество наносекундной лазерной обработки: большая, по сравнению с фемтосекундной, глубина впадин рельефа, декорированных наночастицами. Большой суммарный объем пространства между частицами, в котором формируются капиллярные мостики гидрофобного агента, позволяет инкапсулировать значительное количество вещества для реализации механизма самовосстановления гидрофобности. Другим механизмом самовосстановления является спонтанная адсорбция органических загрязнений из атмосферы. Первый из указанных механизмов обладает гораздо лучшей воспроизводимостью и вызванное им понижение поверхностной энергии более существенно. В то же время, срок действия этого механизма ограничен запасенным в порах количеством гидрофобного агента. Эффективность второго механизма зависит от

состава и концентрации загрязнений в воздухе и поэтому может меняться от сезона к сезону и от региона к региону, однако время его действия можно считать бесконечным.

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

[1]. Л.Б.Бойнович, А. М. Емельяненко, «Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение» // Успехи химии, 2008, 77(7), 619-638.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЕПЛОВЫХ И АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

Иканина Е.В., Марков В.Ф.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,ikael@yandex.ru

В России около 60 % всей потребляемой воды приходится на промышленность, из которых значительная доля принадлежит энергетической отрасли. К воде, как к основному теплоносителю, используемому в жидком и газообразном состоянии, предъявляются жесткие требования, касающиеся состава и растворенных в ней газов. Борьба с коррозией и накипеобразованием позволяет повысить срок службы тепловых сетей и оборудования, для этого необходимо снижать содержание кислорода в воде до уровня 5 мкг/л.

При подготовке воды для тепловых и атомных электростанций используются процессы различной физико-химической природы. Один из самых энергоемких процессов – термическая деаэрация, к недостаткам которой также можно отнести громоздкость и дороговизну обескислороживающего оборудования, и тепловое воздействие на природные водоемы при сбросе «условно-чистых» вод. Альтернативой термической деаэрации является метод десорбции растворенного в воде кислорода газообразным азотом, но для его проведения тоже необходимо создание высоких температур (до 800 °С) и избыточного давления. Известен метод удаления кислорода из воды с помощью водорода на палладиевом катализаторе, но он дорогостоящий и также требует поддержания температуры 100-120 °С. Использование гидразина для обескислороживания воды ограничено из-за его токсичности (1 класс опасности) и большого расхода (3-4-кратный избыток по отношению к кислороду).

Кроме обескислороживания в стадию водоподготовки входит процесс обессоливания, для реализации которого требуется дополнительное оборудование, следовательно, дополнительные затраты энергии. Оптимальным вариантом является совмещение этих двух процессов и их проведение при комнатной температуре с помощью функциональных материалов, сочетающих в себе электронообменные и сорбционные свойства.

Нами впервые синтезированы и изучены композиционные сорбенты на основе универсальных катионитов (КУ-2-8, КУ-23) и гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Все используемые для синтеза реагенты российского производства. В ходе исследований обнаружено, что при вариации с реагентами и условиями синтеза можно получать композиционные материалы с заданными функциональными свойствами, включая элекронообменные, что позволит применять их в энергетике для одновременного обескислороживания и обессоливания воды. Другими перспективными направлениями применения композиционных сорбентов является подготовки питьевой воды, очистка стоков сложного состава и ликвидация чрезвычайных ситуаций.

Синтез композиционных сорбентов проводился в динамических условиях при комнатной температуре и включал в себя следующие основные этапы:

- подготовку катионитов к работе (набухание, отмучивание),

- насыщение катионитов железом, путем сорбции из растворов солей,
- промывку катионитов,
- обработку насыщенного катионита КУ-2×8 раствором щелочи,
- промывку готового сорбента водой до pH 7-8.

Полученные сорбенты представляют собой сферические зерна коричневого цвета диаметром 0.7-0.8 мм.

Емкостные характеристики композиционных сорбентов по тяжелым металлам значительно превышают аналогичные величины лежащих в их основе ионообменных смол (рис. 1). Оптимальным для сорбции является диапазон pH 10-11, на нем полная емкость композиционного сорбента по меди (II) достигает 10 мг-экв/г, что в 2.5 раза выше емкости катионита КУ-2-8. Данный факт позволяет использовать композиционный сорбент для извлечения аммиакатов тяжелых металлов, не прибегая к их терморазложению.

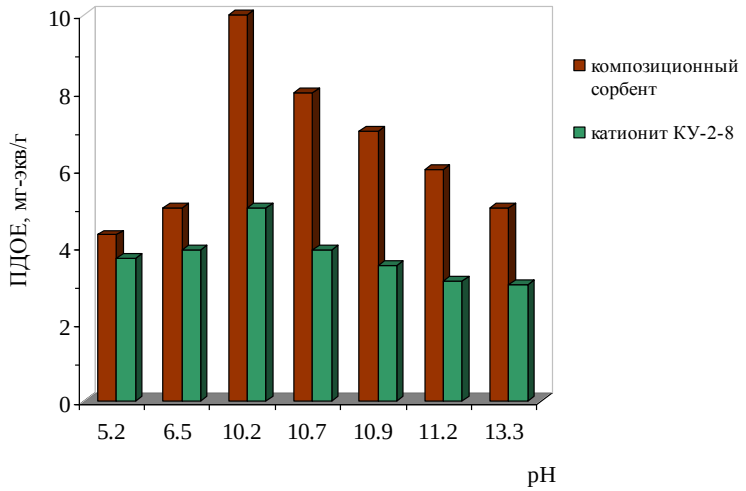


Рис. 1. Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) по меди (II) в зависимости от pH.

Температура растворов сорбата $H_2O–CuSO_4–NaOH$ составляла 298 K.

Десорбция металлов из композиционного сорбента может быть проведена двумя способами: кислотным и координационным. При обработке сорбента растворами кислот степень десорбции достигает 98 %, а содержание металлов в элюате до 15 г/л, при этом сорбент разрушается. Использование комплексообразующих агентов позволяет сохранить сорбент и разделить металлы на стадии десорбции. Так цинк и никель вымываются 0.5 М раствором $(NH_4)_2C_2O_4$, а кадмий –2 М раствором KI.

В ходе исследований была изучена структура композиционных материалов. Большой интерес представляет характер распределения гидроксидной фазы в матрице катионита КУ-2-8. По данным рентгеноспектрального микроанализа на срезе гранулы сорбента видно (рис. 2), что содержание железа колеблется в пределах от 17 до 32 %, ат. Относительная неравномерность распределения объясняется неупорядоченностью строения фазы катионита КУ-2-8, представляющего собой гелевый сополимер стирола и дивинилбензола с вариабельным распределением пор по размерам, которые играют для частиц гидроксида железа роль нанореакторов.

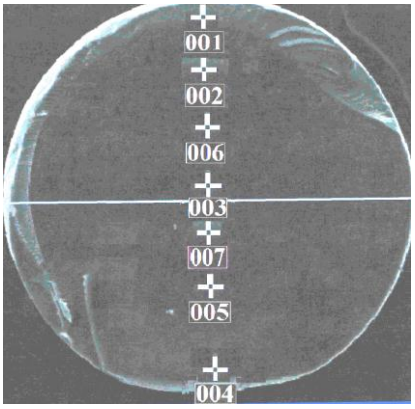


Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа композиционного сорбента

При изучении скола гранулы сорбента на глубину 14 мкм от ее поверхности видно (рис. 3), что наибольшие колебания в содержании железа приходятся на приповерхностные области, с глубины 7 мкм состав сорбента относительно стабилизируется.

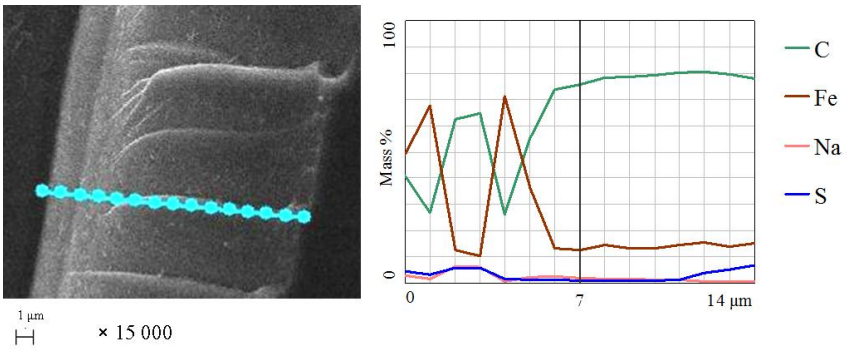
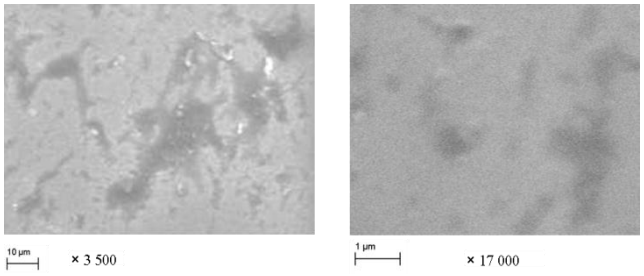


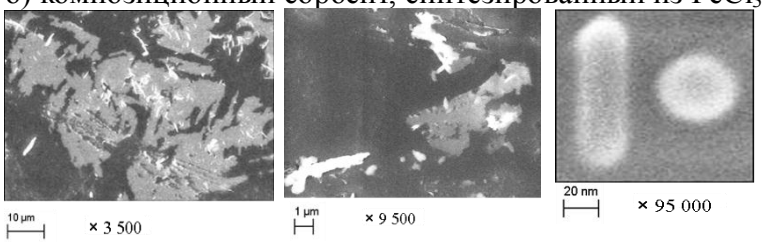
Рис. 3. Рентгеноспектральный элементный анализ скола гранулы композиционного сорбента

На рис. 4 представлены результаты электронно-микроскопических исследований. Микроизображения катионита КУ-2-8 (рис. 4а) напоминает губку с неоднородными по размеру порами. При использовании $FeCl_3$ (рис. 4б) гидроксидная фаза композиционного сорбента принимает форму игл диаметром 20-25 нм, иглы выстраивается в цепочки, хаотично распределенные по поверхности сорбента. При использовании для синтеза $Fe(NO_3)_3$ (рис. 4в) наблюдаются отдельные агрегаты гидроксидной фазы размером 100-150 нм, по форме близкие к призматической. Наиболее крупные достигают 1 мкм.

а) катионит КУ-2-8



б) композиционный сорбент, синтезированный из $FeCl_3$



в) композиционный сорбент, синтезированный из $Fe(NO_3)_3$

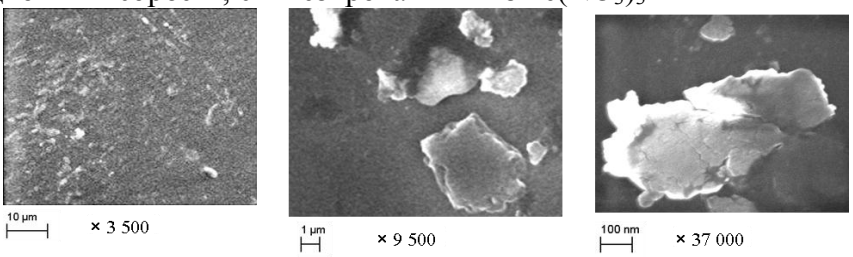


Рис. 4. Результаты электронно-микроскопических исследований

Таким образом, установлено, что гидроксидная фаза в составе композиционного сорбента наноразмерная, это обуславливает ее высокую электронообменную и сорбционную активность и позволит упростить схемы водоподготовки на тепловых и атомных электростанциях за счет исключения из них установок термической деаэрации, при этом снизится энергопотребление процесса водоподготовки и тепловое воздействие на окружающую среду.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, СП-622.2015.1.

ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА ИЗ ФТОРИДОВ И БРОМИДОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

Кирсанов А.С., Бурчаков А.В., Гаркушин И.К.

Россия, Самарский государственный технический университет,
andryxa07-92@mail.ru

Эвтектические составы из галогенидов щелочных металлов применяется в качестве материалов различного функционального назначения [1,2]. Экспериментальное изучение многокомпонентных систем с применением различных методов позволяет выявить закономерности в строении диаграмм состояния, систематизировать данные по системам.

Экспериментальные исследования фазовых превращений в квазитройной системе NaF-KBr-CsBr проводились на установке дифференциального термического анализа в стандартном исполнении [3]. Точность измерения температур составляла ±2,5 ^{o}C при точности взвешивания составов 0,5 % на электронных аналитических весах ShimadzuAUX 220. Все составы в работе представлены в мол. %.

На рис. 1 представлена развертка четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br. Проведено разбиение системы на симплексы [4], стабильными секущими элементами являются две квазитройные системы NaF-KF-CsBr и NaF-KBr-CsBr [5].

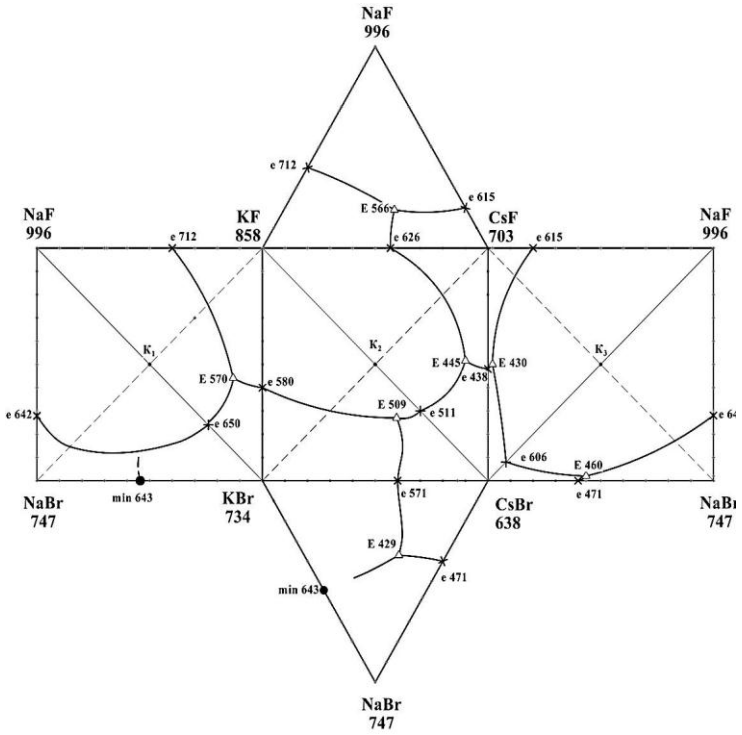


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br

Треугольник составов системы NaF-KF-CsBr изображен на рис. 2. Для определения состава и температуры тройной эвтектики Е 510 применён проекционно-термографический метод. В поле первичной кристаллизации NaF выбран и экспериментально изучен политермический разрез А-В. Политермический разрез NaF-C, проходящий через проекцию эвтектики на разрез, позволил определить состав и температуру эвтектической точки Е 510.

Для данного состава рассчитана удельная энтальпия плавления на основе экспериментальных данных, которая позволяет рекомендовать его в качестве теплоаккумулирующего материала:

Атомные доли

$$\Delta H_{\text{пл}}(E\ 510) = \Delta H_{\text{пл}} \cdot \frac{S_{\text{ср}}\ (E\ 510)}{S_{\text{ср}}\ (PbCl_2)} \cdot \frac{T\ (E\ 510)}{T\ (PbCl_2)} =$$

$$= 23{,}848 \frac{1732321}{616966} \cdot \frac{510+273}{495+273} = 68{,}268\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 417{,}80\ \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

где $\Delta H_{пл}$ (510) – удельная энтальпия плавления эвтектической точки; $\Delta H_{пл}$ – удельная энтальпия плавления $PbCl_2$; $S_{ср}$(510) и $S_{ср}$($PbCl_2$) – усредненные площади пиков дифференциальных кривых эвтектического состава и $PbCl_2$ в условных единицах; T(E510) и T($PbCl_2$) – температура плавления эвтектического состава и хлорида свинца (II).

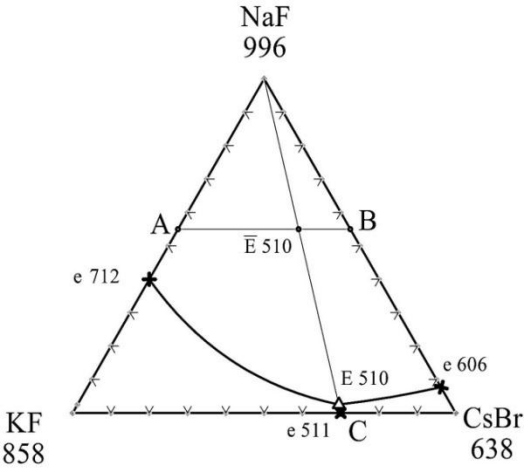


Рис. 2.Стабильный треугольник NaF-KF-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br

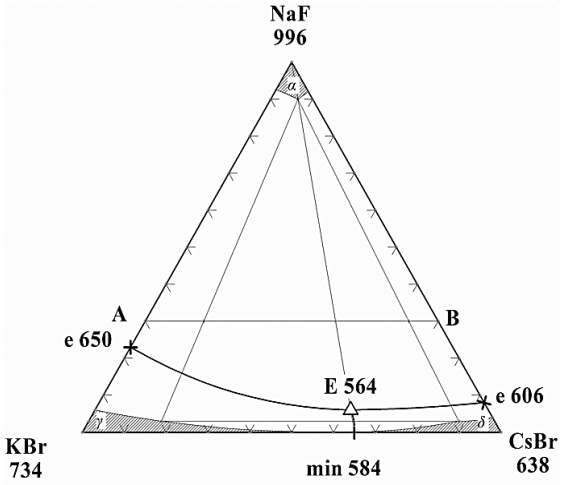


Рис. 3.Стабильный треугольник NaF-KBr-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br

Экспериментально изучена квазитройная система NaF-KBr-CsBr. Треугольник составов изображен на рис. 3. В поле кристаллизации фторида натрия выбран и экспериментально изучен политермический разрез A-B, T-x диаграмма изображена на рис. 4. Вторым разрезом NaF–min 584 (рис. 5) определены состав и температура плавления эвтектической точки.

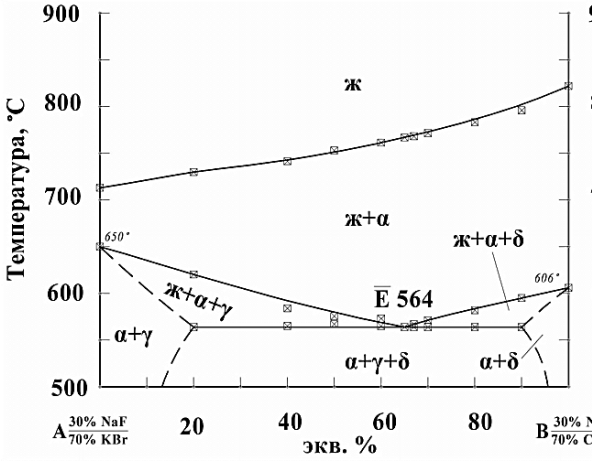


Рис. 4. Политермический разрез A-B системы NaF-KBr-CsBr

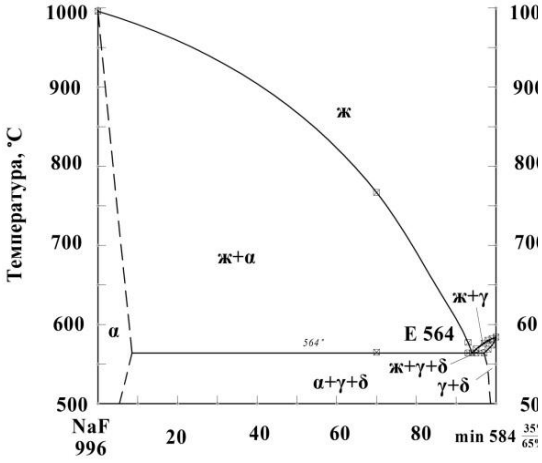


Рис. 5. Политермический разрез NaF–min 584

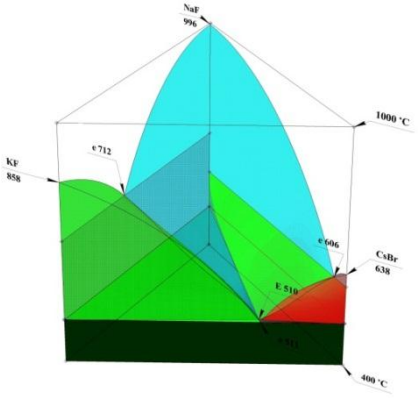


Рис. 6. 3D-модель системы NaF-KF-CsBr

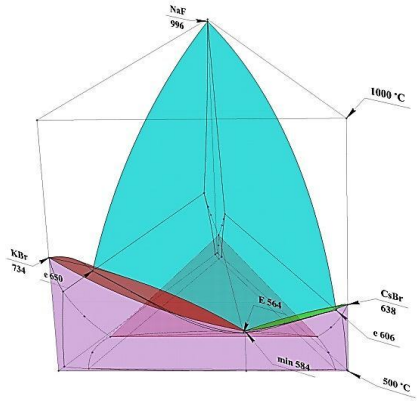


Рис. 7. 3D-модель системы NaF-KBr-CsBr

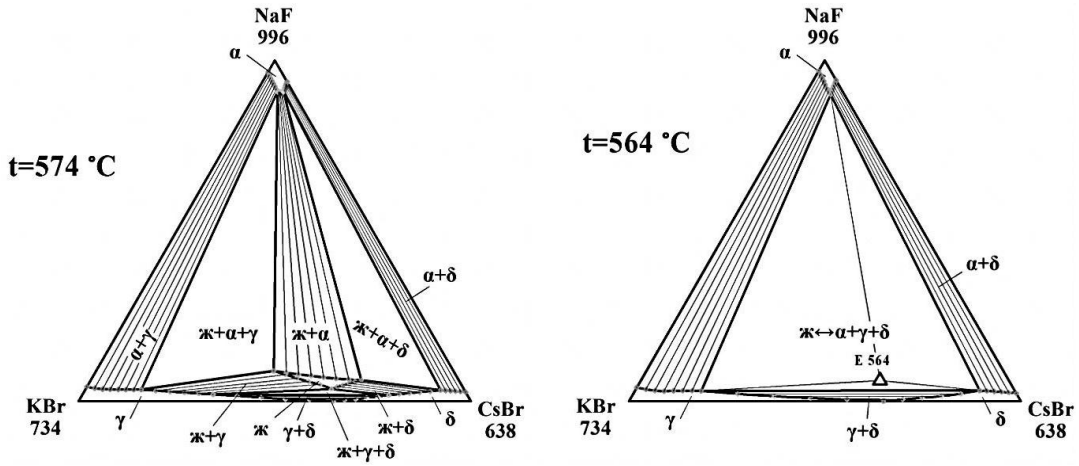


Рис. 8. Изотермические разрезы системы NaF-KBr-CsBr, полученные из модели

На основе экспериментальных данных построены трехмерные компьютерные модели стабильных треугольников NaF-KF-CsBr и NaF-KBr-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br, позволяющие конструировать различные политермические и изотермические сечения в системе (рис. 6, 7). Например, на рис. 8 представлены изотермические разрезы, полученные сечением модели системы NaF-KBr-CsBr горизонтальной плоскостью. Модель фазового комплекса многокомпонентной системы позволяет полноценно описывать фазовые равновесия, а также оптимизирует поиск нонвариантного состава в неизученных системах, который перспективен как новый материал функционального назначения.

Литература

1. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов // Киев: Наук.думка, 1980. – 327 с.
2. Лашко С.В., Павлов В.И., Парамонова В.П.. Экзотермическая пайка (сварка) проводов в расплавленных галогенидах // Свароч. пр-во. – 1973. – № 5. – С. 38-39.
3. Мощенский Ю.В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500. Приборы и техника эксперимента. 2003. №6. С.143.
4. Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. //Журн.неорган.химии. 1988. Т. 33. №3. С. 752.
5. Кирсанов А.С., Бурчаков А.В. Экспериментальное исследование и моделирование фазовых превращений в стабильном треугольнике NaF-KF-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br. Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42, №6, С. 68-74

СЛОЖНЫЕ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТЫ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.

Коморников В.А. [1], Гребенев В.В.[1], Макарова И.П.[1], Дмитричева Е.В.[1], Зимина Г.В.[2], Андреев П.В.[3]

[1]Россия, Москва, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333
[2]Россия, Москва, Московский Государственный Университет тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова, 119571
[3]Россия, Н.Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) Физический факультет.
v.a.kom@mail.ru

Ионные материалы являются неотъемлемой частью современной техники и технологии. Ионика твердого тела является стремительно развивающимся разделом наук о материалах. Вместе с ее развитием расширяется и круг материалов, обладающих ионной проводимостью.

Среди ионных проводников можно выделить подсемейство материалов, называемых суперпротониками, примером которых могут служить кристаллы семейства $Me_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}\cdot xH_2O$ (Me = NH_4, K, Rb, Cs; A= S, Se, P, As). Отличительной особенностью этих являются структурные фазовые переходы при повышенных температурах, предшествующих плавлению. При этом значения проводимости при фазовом переходе меняются скачкообразно и достигают величин, сопоставимых с проводимостью в расплаве, а само соединение по своему агрегатному состоянию остается твердым. Эта особенность протонных проводников указанного семейства кристаллов позволяет использовать их в качестве материалов для протон-обменных мембран топливных элементов.

Одними из этого семейства кристаллов являются соединения на основе кислых солей цезия, главным образом, гидрофосфаты и гидросульфаты. Впервые, А.И. Барановым, была обнаружена высокая протонная проводимость кристаллов $CsHSO_4$[1], что послужило основой для дальнейшего исследования подобных соединений.

Для полноценного и корректного изучения физико-химических свойств подобных материалов задача определения условий воспроизводимого получения образцов соединений в различной функциональной форме (в виде порошков, монокристаллов, композитных материалов) становится актуальной.

Работа посвящена изучению фазовых равновесий в системах $Rb_3H(SO_4)_2 – RbH_2PO_4 – H_2O$, $CsH_2PO_4 – CsHSO_4 – H_2O$ и определению условий получения сложных гидросульфатфосфатов рубидия и цезия в виде монокристаллов и однофазных мелкодисперсных порошков, а также композитных материалов с добавками Al_2O_3 и SiO_2 в качестве дисперсных материалов.

С целью изучения взаимодействия исходных компонентов (CsH_2PO_4 и $CsHSO_4$) методом изотермических сечений (при 25, 50 и 75^oC) во всем интервале концентраций исследована тройная система $CsH_2PO_4 – CsHSO_4 – H_2O$; диаграммы фазовых равновесий изображались по методу Гиббса-Розебома, состав твердых фаз определялся методом Шрейнемакерса (Schreinemakers). На рисунке 1 изображена диаграмма фазовых равновесий при 25^oC. Изучение фазовых равновесий в системе $Rb_3H(SO_4)_2 – RbH_2PO_4 – H_2O$ осуществляли методом добавок при 25^oC с индицированием фаз методом РФА (Shimadzu,**XRD-6000**, MiniFlex 600), риунок 2.

Контроль элементного состава монокристаллов осуществляли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) на свежем сколе (Quanta 200 3D с Si(Li) детектором характеристического рентгеновского излучения, с разрешением ~150 эВ).

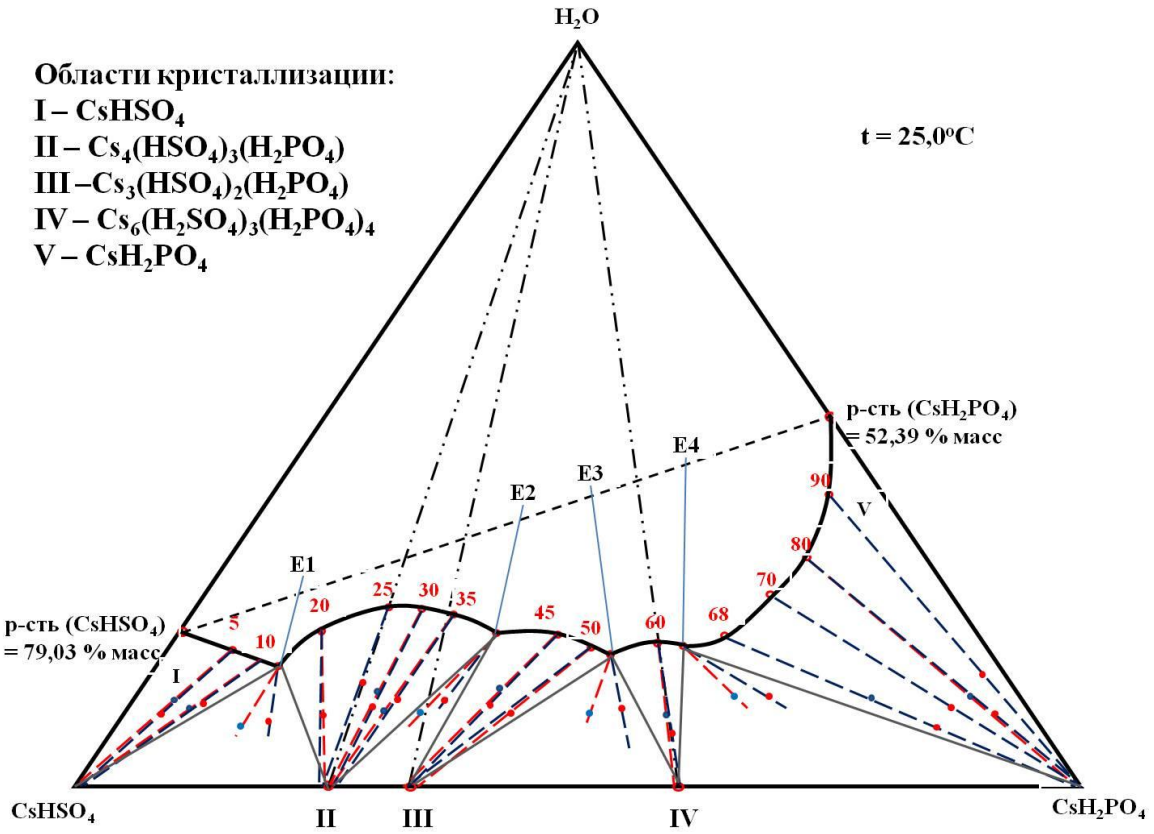


Рис. 1. Взаимодействия компонентов в системе CsH_2PO_4 – $CsHSO_4$ – H_2O при 25°C.

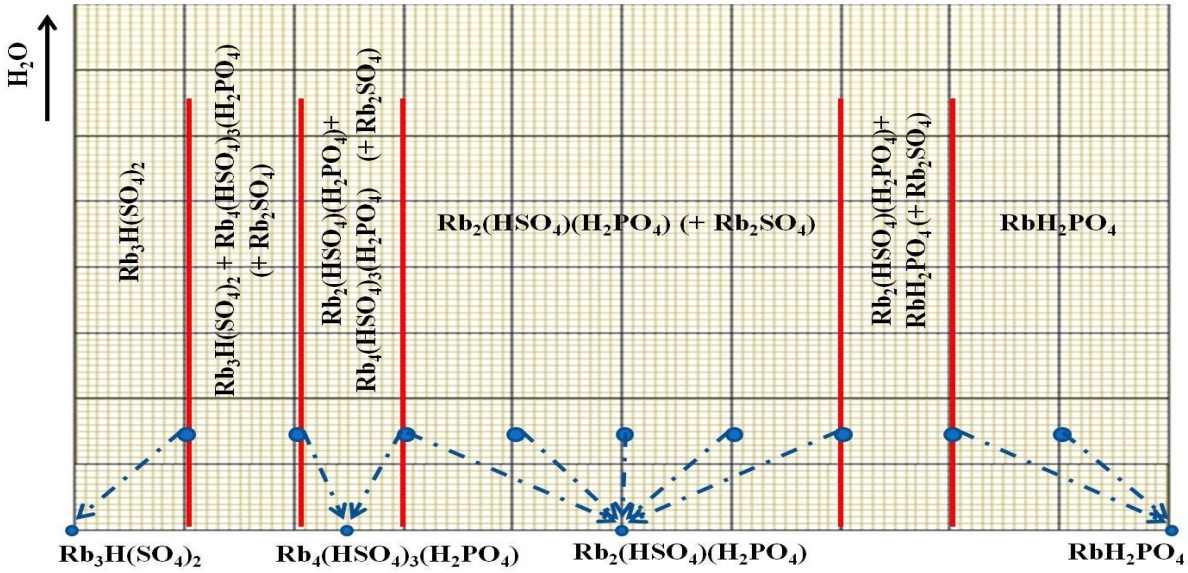


Рис. 2. Границы фазовых равновесий в системе $Rb_3H(SO_4)_2$ – RbH_2PO_4 – H_2O при 25°C.

На основании проведенного исследования определены условия (мольные соотношения компонентов, температурный интервал, характер растворимости) получения сложных гидросульфатфосфатов цезия и рубидия в виде монокристаллов и порошков.

На полученных моно- и поликристаллических образцах исследованы температурные зависимости проводимости соединений, фазовые переходы, проверены химическая устойчивость при повышенных (выше температуры фазового перехода) температурах. Условия получения образцов, температуры фазовых переходов и значения проводимости представлены в Таблице.

Таблица. Условия получения монокристаллов и порошков сложных гидросульфатфосфатов рубидия и цезия; температуры фазовых переходов и значения проводимости.

Соединение	Состав раствора (получение из раствора)	Состав шихты (твердофазный синтез: 90°С, 120 ÷200 часов)	$t_{фазового\ перехода}$, °С	Значение проводимости σ, $Ом^{-1}см^{-1}$
$Rb_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$	$Rb_3H(SO_4)_2$:RbH_2PO_4 = (От 80:20 до 65:35)	$RbHSO_4$:RbH_2PO_4 = (3:1)	118 (по ДСК)	-
$Rb_2(HSO_4)(H_2PO_4)$	$Rb_3H(SO_4)_2$:RbH_2PO_4 = (От 45:55 до 22:78)	$RbHSO_4$:RbH_2PO_4 = (1:1)	При повышенном давлении	-
$Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$	$CsHSO_4$:CsH_2PO_4 = (От 80:20 до 65:35)	$CsHSO_4$:CsH_2PO_4 = (3:1)	134	$1{,}71\cdot10^{-2}$
$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$	$CsHSO_4$:CsH_2PO_4 = (От 58:42 до 50:50)	$CsHSO_4$:CsH_2PO_4 = (2:1)	138 [2]	$1{,}17\cdot10^{-2}$ (на частоте 1 МГц)
$Cs_6(H_2SO_4)_3(H_2PO_4)_4$	$CsHSO_4$:CsH_2PO_4 = (От 44:56 до 36:64)	$CsHSO_4$:CsH_2PO_4: $CsH_5(PO_4)_2$= (3:2:1)	113 [3]	$3{,}34\cdot10^{-3}$

Заключение

Получены крупные (до 3 см) кристаллы и решены структуры для соединений $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ [2,3], $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ [3], $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ [4, 5] и $Rb_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ [6]. Исследованы физико-химические свойства полученных монокристаллов и порошков (фазовые переходы, проводимость). При проведении представленного исследования применяли широкий спектр методов физико-химических исследований, включающий в себя методы аналитической химии, энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX) монокристаллов, импедансную спектроскопию монокристаллов и порошков, термические методы анализа (ДСК/ТГА) и т.д.

Работа выполнена при поддержке гранта №14-03-31631 по программе «Мой первый грант». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005).

Литература

1. А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. Письма в ЖЭТФ. 1982. Т.36 (11).С. 381-384.
2. P. Makarova, V. V. Grebenev, I. I. Vasiliev, E. V. Dmitricheva, V. A. Komornikov, V. V. Dolbinina. Crystallog.Rep. 2015.V. 60(4). P. 498-507.
3. Irina Макароваа, Vadim Grebeneva, Elena Dmitrichevaa, Ilya Vasilieva, Vladimir Komornikova, Valentina Dolbininaa and Alexey Mikheykinb. Acta Cryst. B. 2016. In press.
4. V. V. Grebenev, I. P. Makarova, D. A. Ksenofontov, V. A. Komornikov, and E. V. Dmitricheva. Crystallog.Rep. 2013, V. 58(6).P. 894–898.
5. V.V. Grebenev, I.P. Makarova, D.A. Ksenofontov, V.A. Komornikov and E.V. Dmitricheva.SolidStateIonics. 2015.In press.
6. В. А. Коморников, В. В. Гребенев, П. В. Андреев, Е. В. Дмитричева. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. 2015. Т.60 (3). С. 496–502

МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОСИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ

Кононова С.В.[1], Губанова Г.Н.[1], Масленникова Т.П.[2], Ромашкова К.А.[1], TimpuD.[3], Кручинина Е.В.[1], Сапрыкина Н.Н.[1], Светличный В.М.[1], Корыткова Э.Н.[2]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
[3] Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania
svkononova@list.ru, tpmas@bk.ru

Актуальной проблемой современного материаловедения является создание новых функциональных и конструкционных материалов, среди которых следует выделить композиты, сочетающие в себе органическую полимерную матрицу и неорганические наполнители. Такие гибридные системы часто имеют характеристики, отличные от свойств, присущих исходным веществам. Структурные особенности композиционного материала проявляются в комплексе его физико-механических свойств, в частности - в параметрах проницаемости и селективности полимерных пленок на его основе — мембран — по отношению к различным проникающим веществам (пенетрантам). Интересны с этой точки зрения композиты с наноразмерными неорганическими наполнителями.

Хорошо известно, что наноразмерный диапазон — это та область, где электронные и структурные свойства твердого тела радикально меняются. От характера распределения наночастиц в полимерной матрице, в общем, зависят свойства формируемого композита. Оптимизация свойств наночастицы в существенной степени определяет то, каким образом полимерная матрица способствует стабилизации наночастиц, то есть препятствует их коагуляции с последующим фазовым расслоением. В большинстве случаев задача направленного синтеза наноматериала с улучшенными свойствами сводится к выбору полимера и нахождению путей контролируемой и точной организации массивов наночастиц в его матрице [1]. Исследуя непористые нанокомпозиционные пленки на основе ароматических полиамидоимидов, допированных неорганическими Mg-гидросиликатными нанотрубками, мы показали, как выбор полимерной матрицы влияет на характер структурной организации полученных в одинаковых условиях композитов, определяя размеры агломератов наночастиц и их распределение в пленке [2]. В то же время было отмечено, что в отличие от механических и теплофизических свойств, транспортные, в частности — первапорационные, свойства нанокомпозитов более чувствительны к распределению наночастиц и не всегда однозначно связаны со степенью их диспергации в полимере. Характер взаимодействия полимерной матрицы с наночастицами, определяющий их распределение в пленке нанокомпозита, проявляется в том, насколько эффективный транспортный канал может образоваться. Иными словами, различие в структуре пленок на наноразмерном уровне приводит к различию их транспортных свойств. Общие принципы совмещения компонентов, а также закономерности транспорта газов и жидкостей через композиты типа полимер – неорганические гидросиликатные наночастицы на данный момент являются предметом нашего исследования.

Выбор в качестве модифицируемых полимеров ароматических полиамидоимидов — полужестких полимеров с высокой температурой стеклования (в области 270 ºС), растворимых в амидных растворителях — обеспечил возможность введения наночастиц в полимерную матрицу в процессе формирования пленок методом полива из раствора. Это позволило избежать дополнительных стадий, связанных с химическими превращениями

составляющих композит компонентов, что необходимо, например, при работе с более жесткими и менее растворимыми полиимидами, получение пленок из которых обычно проходит через стадию имидизации поликислоты в твердом состоянии. Проводимый при высоких температурах или в присутствии дополнительных химических агентов, процесс циклизации с образованием имидной группировки сопровождается выделением воды и изменением плотности, а иногда и морфологии материала. Получение пленок из растворимых полиамидоимидов проводится в более мягких условиях и с меньшим количеством стадий, что способствует воспроизводимости процесса.

Эксперимент показал, что введение 2 мас.% гидросиликатных нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в матрицы ароматических полиамидоимидов, синтезированных из дихлорангидрида дикарбоксифенилфталимида реакцией поликонденсации с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ПАИ-1) или 3,5-диаминобензойной кислотой (ПАИ-2), приводит к значительному увеличению проницаемости по отношению к полярным жидкостям и в наибольшей степени – по отношению к метанолу и воде при одновременно низкой проницаемости материала по отношению к слабо полярным жидкостям (циклогексан, толуол). Принципиальной особенностью данных нанокомпозитов является возникновение свойств, отличных от свойств базисных полимеров, но только в случае распределения наночастиц во внутренних слоях пленок (частицы не видны на поверхностях, согласно микрофотографиям). Когда же наночастицы появляются на поверхности, формируя отдельную фазу, механические характеристики пленки ухудшаются и изменяются транспортные эффекты. Исследования ультратонких срезов поперечных сечений пленок ПАИ-1-НТ и ПАИ-2-НТ методом электронной микроскопии позволили судить о характере распределения нанотрубок и их агломератов во внутренних слоях мембран. В отличие от пленки ПАИ-1-НТ, для которой характерны агрегаты из ~ 10 нанотрубок, беспорядочно размещенные по всей толще образца, в ПАИ-2-НТ наблюдаются агрегаты по 2-3 нанотрубки, более равномерно распределенные во внутренних слоях пленки. Полученные морфологические характеристики хорошо коррелируют с первапорационными данными, представленными в работах [2, 3]. Анализ структурно-морфологических, теплофизических, динамико-механических и транспортных свойств нанокомпозитов показал, что используемые наночастицы тубулярного строения могут быть введены в матрицы названных полиамидоимидов в концентрациях до 5 мас.% без ощутимого изменения характера распределения полимерных цепей. Иными словами, структурно-морфологические характеристики полиамидоимида в композиционной пленке практически не отличаются от характеристик базисного полимера.

Физико-механические свойства полученных в данной работе непористых пленок ПАИ-1 и композитов на их основе изучались в двух взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых совпадает с направлением формования пленки. Установлена анизотропия механических свойств пленок ПАИ-1, связанная с преимущественной ориентацией цепей полимера в формовочном растворе в направлении передвижения ракельного ножа. Данный факт дополнительно подтверждается анизотропией положения малоуглового рефлекса на дифрактограммах образцов. Дифрактограммы образцов ПАИ-1 содержат диффузное гало при 2θ=19.5° и малоугловые рефлексы при 2θ = 1.67° (направление формования) и 2θ=2.42° (перпендикулярно направлению формования). Наличие малоугловых рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о мезоморфном состоянии ПАИ-1 [4].

Нами были изучены в сравнении свойства гибридных композитов на основе ПАИ-1, полученных введением в одинаковых условиях в равных количествах (2 мас.%) в полимерную матрицу лентовидных частиц волокнистого трехрядного гидросиликата $Na_2Mg_4Si_6O_{16}(OH)_2$, а также волокнистых наночастиц тубулярного строения $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ слоистой структуры. Используемый в работе Na-Mg – трехрядный силикат (ТГС), основной структурный мотив которого составляют ленты из трех кремнекислородных (пироксеновых) цепочек, был синтезирован в гидротермальных

условиях при температуре 400ºС, давлении 50 МПА из смеси оксидов MgO и SiO_2 в водном растворе NaOH. Соотношение магния и кремния в реакционной смеси соответствовало стехиометрии ТГС, т.е. $4MgO : 6SiO_2$. Синтез тубулярных наночастиц гидросиликата $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со слоистой структурой проводился также в условиях гидротермальной реакции (при температуре 350 °С, давлении 30-70 МПа в растворе 1мас.%NaOH) [5]. Поскольку используемые в данной работе нанотрубки Na-Mg-НТ имели среднюю длину 100-300 нм, внешний и внутренний диаметры 20-25 и 4 нм, соответственно, для исследования были выбраны наиболее короткие Na-Mg-НЛ (наноленты), относящиеся к группе сноповидных пучков волокон $Na_2Mg_4Si_6O_{16}(OH)_2$, кристаллизующихся при температурах 350-400 °С, давлениях 30-70 МПа. Толщина коротких волокон, собранных в пучки, варьирует от 10 до 100 нм. Частицы отличались от нанотрубок большой длиной - их средняя длина достигала 0.05-0.20 мм.

Введение достаточно объемных волокнистых наночастиц нарушает порядок укладки макромолекул, поэтому малоугловой рефлекс, присутствующий на дифрактограмме немодифицированного ПАИ-1, на дифрактограмме пленки нанокомпозита не обнаруживается. В то же время на фоне аморфного гало регистрируются рефлексы, характерные для ТГС, при $2\theta=9.67°$ и $2\theta=27.7°$. Отметим, что введение такого же количества нанотрубок гидросиликата в матрицу ПАИ не изменяло структуру исходного полимера, а рефлексы, характерные для чистого наполнителя, не наблюдались [3]. Таким образом, использованный в данной работе ТГС, в отличие от изученного ранее тубулярного гидросиликата, при образовании композита разрушает мезоморфную структуру матрицы, но обнаруживает собственную кристаллическую структуру, вероятно, в силу возможной агрегации наночастиц. При этом сохраняется анизотропия механических свойств пленки исходного полимера. Модуль упругости стеклообразной композитной пленки в обоих направлениях существенно ниже, чем соответствующие модули упругости пленки немодифицированной матрицы. Таким образом, введение волокнистого ТГС не увеличивает жесткость композита ПАИ-1–ТГС по сравнению с жесткостью ПАИ-1, несмотря на высокие физико-механические характеристики наполнителя.

Представленные выше результаты хорошо коррелируют с первапорационными характеристиками пленочных мембран, объясняя последние. Так, нормированная по толщине проницаемость по циклогексану, составляющая при 40 ºС для ПАИ-1 0.06 кг·мкм/м²·ч, существенно снижается до 0.00 кг·мкм/м²·ч при переходе к ПАИ-1-Mg-НТ (введение низко проницаемой неорганической фазы в невозмущенную анизотропную полимерную матрицу) и менее выраженно снижается до 0.04 кг·мкм/м²·ч при введении такого же количества неорганической фазы при формировании менее упорядоченного композита ПАИ-1-Mg-НЛ. Важно отметить, что уровень проницаемости пленки ПАИ-1-Mg-НЛ по циклогексану значительно снижается (до 0.00 кг·мкм/м²·ч) после воздействия на нее полярных растворителей в условиях первапорации, что возможно связано с удалением избытка наноразмерных пустот и восстановлением характерной ПАИ-1 упорядоченной структуры.

В случае транспорта через композитные пленки воды, по-видимому, проявляются специфические свойства используемых модификаторов: проницаемость ПАИ-1-Mg-НТ в ~ 2 раза превышает проницаемость ПАИ-1, в то время как проницаемость ПАИ-1-Mg-НЛ немного снижается по сравнению с характерной для полимера. Следует отметить высокий уровень проницаемости ПАИ-1-Mg-НЛ по метанолу, который соответствует, а в ряде случаев и превышает проницаемость ПАИ-1.

Таким образом, введение в матрицу ароматического полиамидоимида ПАИ-1 частиц волокнистого трехрядного гидросиликата $Na_2Mg_4Si_6O_{16}(OH)_2$ или тубулярных наночастиц состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ позволило не только получить композиционные материалы с новым комплексом физико-химических свойств, но и ответить на ряд вопросов относительно их композиционной совместимости и организации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00887 А

Литература

1. Тальрозе Р.В. и др. // Высокомолек. Соед. 2009. Т.51. №11. С. 1930 – 1939;
2. Кононова С.В и др. // Журнал общей химии. 2010. №6.С.966 – 972;
3. GubanovaG.Netal // J. OfMacromol.Sci. 2014.PartB. V. 53. N.4. P. 555-567;
4. Губанова Г.Н. и др. // Журнал общей химии. 2015. Т.85. №6. С.1496-1505.
5. Корыткова Э.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т.30. №1. С.72-78.

МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ И ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Кривошапкин П.В.[1], Ведягин А.А.[2], Кривошапкина Е.Ф.[1]

[1]Россия, Институт химии КомиНЦ УрО РАН, *chemicalpasha@mail.ru*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

В последние годы мембранные технологии приобретают все более широкое распространение в различных отраслях науки и техники. Особую значимость мембраны сыграли в развитии химической промышленности. Использование мембранных технологий, с одной стороны, открыло возможность получения новых ценных продуктов, а с другой – позволило решить ряд проблем охраны окружающей среды, связанных с очисткой сточных вод и отходящих газов химических производств. Преимущество мембранных реакторов над традиционными заключается в возможности проводить одновременно реакцию и разделение реакционной смеси. Помимо селективного удаления продуктов может быть реализована регулируемая стехиометрическая подача реагентов, что также позитивно сказывается на технологических показателях процесса.

Мембраны можно классифицировать в соответствии с их морфологией на плотные, пористые (симметричные, асимметричные) и композитные. Пористые мембраны, как правило, керамические, их изготавливают на основе оксидов алюминия, циркония, титана. Керамические мембраны особенно полезны в применениях с высокой температурой и при высоком давлении или в химически агрессивных средах. При создании асимметричных пористых мембран используют носитель (подложку) с грубой пористой структурой, обычно на основе керамики, и дополнительные слои, имеющие поры меньшего размера. Композитные мембраны состоят из двух или более слоев, отличающихся структурой или химическим составом, причем один из слоев является механически прочной и газопроницаемой подложкой.

Технология керамических мембран движется в направлении более мелкого размера пор и более равномерного распределения пор по размерам. Наименьший номинальный размер пор для коммерциализированных неорганических мембран в настоящее время составляет около 4 нм. Чем тоньше пористая структура поверхностного слоя пористой мембраны, тем более высокая селективность разделения компонентов достигается на мембране. Поэтому исследователи прикладывают огромные усилия для решения задачи уменьшения размеров пор селективного слоя при минимальном снижении показателей проницаемости мембраны. Также известно, что для обеспечения высокой селективной проницаемости мембран, требуется толщина газоплотной керамики порядка 10 μм.

Для улучшения свойств керамических мембран и закрепления на их поверхности рабочего слоя широко используются нанотехнологические приемы. Среди многочисленных предложенных подходов наиболее перспективными представляется покрытие керамических мембран наночастицами, а также создание гибридных

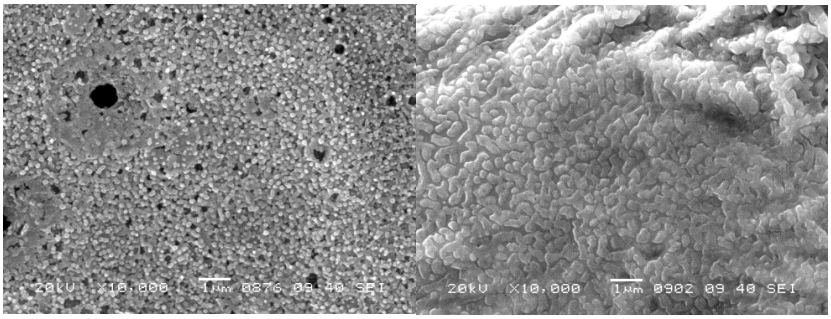
нанокомпозитных мембран. Кроме нанесения наночастиц известны методы модифицирования керамических мембран монокристаллическими нановолокнами. Нановолокнистая структура селективного слоя обеспечивает его высокую пористость и высокую производительность мембран, а также повышенную трещиностойкость мембран как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации.

В последнее время пористые мембраны широко используются для проведения гетерогенно-каталитических процессов. При разработке каталитических мембран основными параметрами дизайна, помимо материала мембраны, её толщины, пористости и размера пор, выступают природа и структура активных компонентов, а также их содержание в мембранно-каталитической системе. Известны случаи, когда сама мембрана может обладать каталитической активностью, однако чаще частицы катализатора диспергируют в инертной матрице (либо на поверхности) мембраны, выполняющей роль носителя. Такие мембранно-каталитические композиты, как правило, в несколько раз активнее традиционных гранулированных катализаторов. Это связано с тем, что поры мембраны, содержащие активный компонент в дисперсной форме, выступают в роли микрореакторов с очень маленьким диаметром канала и относительно высокой поверхностью контакта.

В данной работе в качестве пористой подложки выступала кордиеритовая керамика. Для получения образцов керамики мы использовали материалы, которые по своему минеральному и химическому составу подобны применяемым в мировой огнеупорной и керамической промышленности. Фильтрационный слой керамических мембран был получен из нановолокон и наночастиц оксида алюминия, метод синтеза которых основан на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем.

Для формирования каталитически активного слоя мембран в работе был использован метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТС). Данный метод, успешно применяемый при синтезе нанесенных катализаторов на основе стеклотканных и гранулированных носителей, основан на горении предшественников активных компонентов и позволяет получить высокодисперсные частицы активного компонента дефектной структуры.

В качестве исходных материалов для получения макропористой керамики использовали маложелезистые бокситы, диоксид кремния месторождений Республики Коми, тальк Миасского талькитового месторождения. Методика синтеза керамических мембран с фильтрационным слоем из наночастиц/нановолокон оксида алюминия заключается в многократном нанесении их дисперсии с пластифицирующими добавками (поливиниловый спирт (ПВС), глицерин) на макропористые подложки и сушке системы на воздухе. Далее проводили обжиг по определенному температурному режиму. После обжига получали керамические мембраны с фильтрационным слоем из наночастиц или нановолокон оксида алюминия. Наночастицы и нановолокна оксида алюминия получены с использованием золь-гель способа.



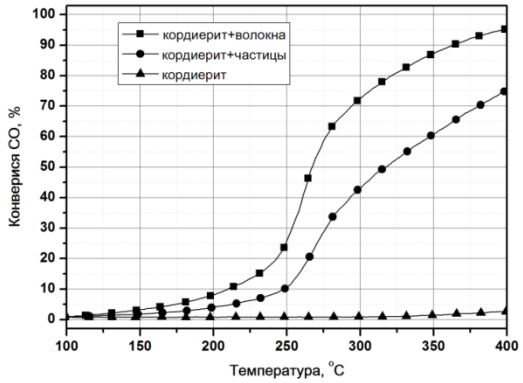
Микроснимки поверхности керамической мембраны с нанесенной CuO-Co_3O_4-CeO_2 системой

Нанесение каталитического слоя на поверхность мембраны осуществляли методом ПСТС. Для приготовления нанесенной системы CuO – Co3O4 – CeO2 (мас. %)

использовали соли-предшественники, в качестве топливной добавки – лимонную кислоту. После нанесения и сушки на мембрану раствора предшественников – инициировали экзотермическую реакцию, после чего наблюдали самопроизвольное распространение фронта горения по поверхности образца. Данный подход позволяет добиться получения активных наноразмерных частиц катализатора и их равномерного распределения на поверхности керамических мембран.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в реакции окисления CO на установке проточного типа. Реакционная смесь содержала 0.15 % (об.) CO и 5% (об.) кислорода в азоте. Каждый образец катализатора подвергали трем циклам нагрева-охлаждения, что позволяло оценивать стабильность работы катализатора. Об активности катализатора судили по температурным зависимостям конверсии оксида углерода, используя в качестве критерия T50 – температуру, при которой окисляется 50 % CO.

Как видно из полученных экспериментальных кривых, керамические мембраны без нанесенного каталитического слоя не проявляют активности в исследуемой реакции.



Температурные зависимости конверсии CO для мембранно-каталитических систем

После нанесения наноструктурированной трехкомпонентной системы CuO–Co3O4–CeO2 мембраны становятся каталитически активными, причем активность зависит от морфологии фильтрационного слоя керамической мембраны. Так, параметр T50 для образцов мембран с фильтрационным слоем из нановолокон составил 270 °C, а для образцов мембран с фильтрационным слоем из наночастиц – 320 °C, что сопоставимо с катализаторами дожига отходящих газов, используемыми на практике при аналогичных условиях эксплуатации. Более высокая активность мембранно-каталитической системы, содержащей нановолокна оксида алюминия, обусловлена оптимальной пористой структурой волокнистого слоя и геометрической формой, необходимыми для обеспечения высоких гидродинамических характеристик мембраны. Таким образом, метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза был успешно адаптирован для формирования поверхностного слоя мембран, характеризующегося высокой каталитической активностью в реакции окисления CO. Полученные композитные материалы представляются перспективными для создания мембранно-каталитических систем, одновременно выполняющих роль пылевых фильтров и нейтрализаторов отходящих газов промышленных предприятий.

Таким образом, основными критериями при получении керамических пористых подложек являются их технические характеристики (пористость, проницаемость, химическая стойкость) и экономические параметры. Использование минеральных ресурсов для получения керамики позволит снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на её основе. Показана возможность применения бокситов месторождений Республики Коми для получения кордиеритовой пористой керамики.

Показано, что трехкомпонентная оксидная система CuO–Co3O4–CeO2, нанесенная на поверхность пористой керамики методом ПСТС, проявляет высокую каталитическую

активность в экологически важной реакции окисления монооксида углерода. Активный компонент равномерно распределен на поверхности мембраны, находясь при этом в высокодисперсном состоянии. Исследования показали, что при использовании в качестве носителя катализатора мембран, поверхность которых модифицирована нановолокнами оксида алюминия, конверсия CO происходит при меньших температурах. Разработанные мембранно-каталитические системы характеризуются невысокой стоимостью, оптимальной иерархической пористой структурой и высокой каталитической активностью.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ ГОРНЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Махмудов Х.Ф.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург h.machmoudov@mail.ioffe.ru

В настоящей работе возникновение электромеханического поля исследовалась с целью выявления сдвига, который может быть использован в качестве модели движения земной коры вдоль существующего разлома.

Ключевые слова: деформация, электрометр, поляризации, релаксации заряда, индуцированное электрическое поле.

Introduction

It is well known that the earthquake itself and an initiation period before it are followed by a variety of anomalous effects [4, 7, 9; 11–15; 17, 18]. As laboratory investigations demonstrate [1–3; 6, 20, 21], when the samples of rock formations are loaded, electric fields occur, with the interpretation of those fields provided in [5, 10].

Experimental

Samples and equipment

A scheme of the high pressure chamber is shown in the Fig. 1 [6]. A cylindrical sample of the rock formation made of granite, with diameter of 3cm and length of 6cm, was cut at the angle of 30°. In order to protect the sample from penetration of liquid from the chamber, it was put into a polymer jacket. Then, the sample was inserted into the high pressure chamber, and squeezed uniaxially. The electrode of copper foil was fixed outside the jacket, at a distance of ~1 cm from a cut, with the output via a special electric contact in a high pressure chamber. Chamber control, sample loading, registration of load and shift are realized by a computer. A value of uniaxially compressive load and a potential on the electrode were registered in parallel on a two-channel recorder. A DC preamplifier with high input resistance (approximately 10 megohm) was used to increase the electric potential of the electrode. A period of relaxation, or the period of the input signal fall by e times was 0.2s. Therefore, a time-constant signal can be registered in measurements only in case that the electric potential is constantly changing.

At the beginning, hydrostatic pressure was applied that kept as constant during the whole period of experiment. Then uniaxial load was acted.

The Fig. 2a shows the change of the uniaxial load σ counted from 5 kbar in time. At the start, the loading increases lineally, and at a certain load there is certain changing of inclination *(t_1),* that indicates some sliding along the cut.

As the critical load σ_m is reached, quick sliding along the cut *(t_2)*takes place, and the load drops. Later, new increase of load takes place. Electric potential on the electrode occurs at hydrostatic compression already, but this result is not being discussed in the present article. A pattern of changing the electric potential from the moment of application of the uniaxial load is shown in the Fig. 1b. A section of linear increase of the load does not practically lead to

occurrence of the potential on the electrode.

A moment of the beginning of the smooth sliding is accompanied with a sudden occurrence of the electric potential. In Y-direction, a potential on the electrode *U,* i.e. a signal on the input of the preamplifier is marked (Fig. 2b). A section of the smooth sliding of the sample along the cut is accompanied with constantly increasing potential on the electrode, which is registered as a constant signal (section t_1 - t_2). Shortly before the slide, more sharp change of potential followed by its decrease is observed.

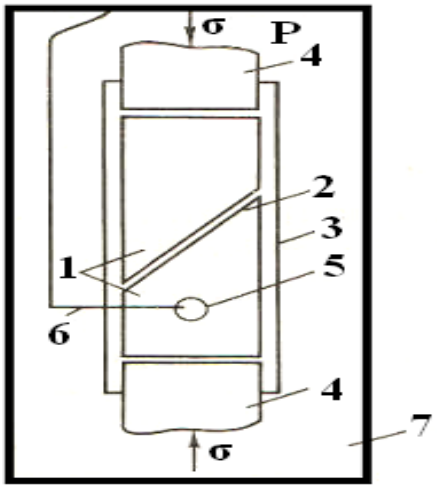


Fig. 1. A scheme of loading the sample with a cut under conditions of the hydrostatic pressure action. P = 5 kbar; I – sample, 2 – cut, 3 – polymer jacket, 4 – punch, 5 – electrode made of copper foil, 6 – electrode output, 7 – high pressure chamber.

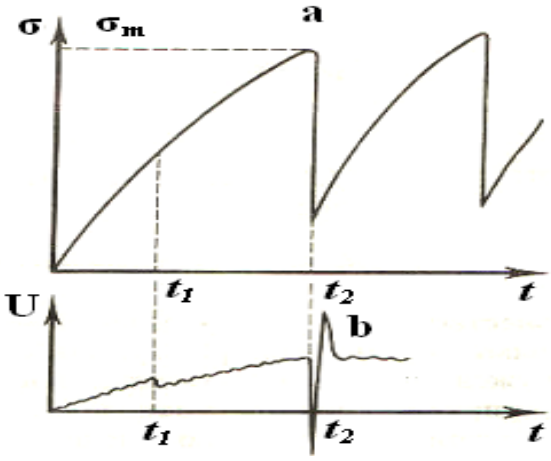


Fig. 2. The changes of uniaxial tension σ(a), electric potential U (b) in time

A fast sliding along the cut itself leads to a sharp change of potential. Such a change of the electric potential, in view of the concepts described in [17] can be explained as follows. At the first stage (t_1 - t_2) a uniform increase of mechanical tension in the sample takes place so that this tension does not result in a considerable sample polarization.

Conclusions

The start of smooth sliding is a sign of a certain re-distribution of the local mechanical tensions near the cut, and of occurrence of the tension gradient. In its turn, this leads to polarization of the zone near the cut, which is registered in a form of the sudden change of potential. The constant potential on the section (t_1 - t_2) shows that mechanical tensions in a cut zone vary continuously, which leads to the continuous alternation of the potential. More sharp change of the potential before the slide indicates, probably, a certain local slide that leads to more considerable redistribution of the tensions. This change of the electric potential can be considered as a short-time sign of a future sliding.

The described experimental results enable us to be sure that electrical effects, and namely occurrence of the static electrical fields, can be considered as the signs of the earthquake. It is required to clarify the scale effect, as well as a role that the moisture [5] plays in polarization of the rock formations or in the field relaxation, in order to estimate the expected fields in the real Earth situations.

REFERENCES

1. Baddari K., Frolov A.D., Tourtchine V., Makdeche S., Rahmoune F. Effect of temperature on the physical precursors of rock block failure. Acta Geophysica 2012(60);4:1007-1029.
2. Baddari K., Frolov A.D., Tourtchine V., Rahmoune F. An integrated study of the dynamics of electromagnetic and acoustic regimes during failure of complex macrosystems using rock blocks. Rock Mechanics and Rock Engineering 2011(44);3:269-280.
3. Catlos E.J., Jacob L., Baker C.B., Sorensen S.S., Çemen I. Linking microcracks and mineral zoning of detachment-exhumed granites to their tectonomagmatic history: evidence from the salihli and turgutlu plutons in western turkey (menderes massif). Journal of Structural Geology. 2011(33);5:951-969.
4. Hayakawa M. Measuring techniques of electromagnetic phenomena associated with earthquakes and latest results. Inst. Electr. Inform. Comm. Engrs. Japan. 2006(J89-B);8:1036-1045.
5. Hayakawa M. VLF/LF radio sounding of ionospheric perturbations associated with earthquakes, Sensors. 2007(7):1141-1158.
6. Hayakawa M., Ohta K., Nickolaenko A.P., Ando, Y. Anomalous effect in Schumann resonance phenomena observed in Japan, possibly associated with the Chi-chi earthquake in Taiwan, Ann. Geophysicae. 2005(23):1335-1346.
7. Hayakawa M., Surkov V.V., Fukumoto Y., Yonaiguchi N. Characteristics of VHF over-horizon signals possibly related to impending earthquakes and a mechanism of seismoatmospheric perturbations, J. Atmos. Solar-terr. Phys. 2007(69):1057-1062.
8. Kuksenko V.S. Diagnostics and prediction of failure of large objects.Fiz.Tverd.Tela.2005(47); 5.
9. Kuksenko V.S., Kil'keev R.Sh., Lyashkov A.I., Mirdzhamolov K.M., Savitskii A.V. Fiz. Tverd. Tela (Leningrad). 1990(32): 2273
10. Kuksenko V.S., Makhmudov Kh.F., Mansurov V.A., Sultonov U., Rustamova M.Z. Journal of Mining Science. 2009(45);4, UDC 620.191:678.067
11. Kuksenko V.S., Makhmudov Kh.F., Manzhikov B.T, Damege accumulation model for solids and the catastrophy prediction for large-scale objects. Journal of Mining Scince. 2010(46);4:384-393.
12. Lockner D.A., Byerlee J.D., Kukstnko F.V., Ponomarev A.V. Pure Appl. Geophys. 1986(124):601.
13. Lokner D.A., Byerlee J.D., Kuksenko V., Ponomarev A., Sidorin A. Quasi-static fault growth and shear fracture energy in granite. Nature.1991(350).
14. Makhmudov Kh.F., Polarization of marble in the field of elastic forces at various temperatures. Deformation and fracture of materials. 2012;8:41-45.
15. Makhmudov Kh.F. Electromechanical phenomena in solid dielectrics: dissertation of PhD (physical-mathematical sciences). St. Petersburg, Publishing House of St. Petersburg State Technical Univ., 1997, 16 p.
16. Makhmudov Kh.F., Kuksenko V.S. Fiz. Tverd.Tela [Phys. Solid State], (St. Petersburg).2005(47):856.
17. Sadovsky M.A. Natural lumpiness of rocks.Dokl.AN SSSR. 1979(274);4.
18. Smekhov E.M. Theoretical and Methodical Basics for Localizing Natural Fractured Collectors of Oil and Gas. Nedra, Leningrad, 1974. (in Russ.).
19. Sobolev G.A., Ponomarev A.V. Earthquake Physics and Precursors Nauka.Moscow, 2003. (in Russ.).
20. Vikulin A.V. Seismicity, Volcanism., Geodynamics: Book. Petropavlovsk-Kamchatsky, KamGU - 2011.
1. Zhurkov S.N., Kuksenko V.S., Makhmudov Kh.F., Ponomarev A.V. The effect of a mechanical field on the polarization of rocks. DokladyPhysics. 1997;(42):8:420-422.

РЕАЛИЗАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИННОВАЦИОННОГО РЕСУРСА НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ В ЭНЕРГЕТИКЕ, АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ, ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ, МЕДИЦИНЕ И ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ

Медведева Е.С., Лупейко Т.Г.
Россия, ФГАОУВО «Южный федеральный университет»
344090, ул. Зорге, 7, г. Ростов-на-Дону,
katerina325a@rambler.ru

В настоящем сообщении обсуждаются необычные свойства и инновационный ресурс разработанного нами нового функционального материала - наноструктурной пьезокерамики. (далее НП). На ее основе уже создан ряд новых изделий (о них речь пойдет ниже), но этим не ограничивается инновационный ресурс этого функционального материала и мы приглашаем всех, кто заинтересован в инновациях, для его совместного освоения. Материал обладает рядом уникальных свойств, что позволяет рассматривать его, как настоящую «стволовую клетку» для разработки новых и совершенствования действующих устройств самого различного назначения. Как следует из амплитудно-частотной характеристики НП (рис.1), речь идет о материале, который по сравнению с традиционной плотной пьезокерамикой имеет, как минимум, три важных преимущества. Одно из них связано с тем, что НП обладает пьезочувствительностью в необычно широком диапазоне частот, что делает ее в этом плане материалом принципиально нового типа.

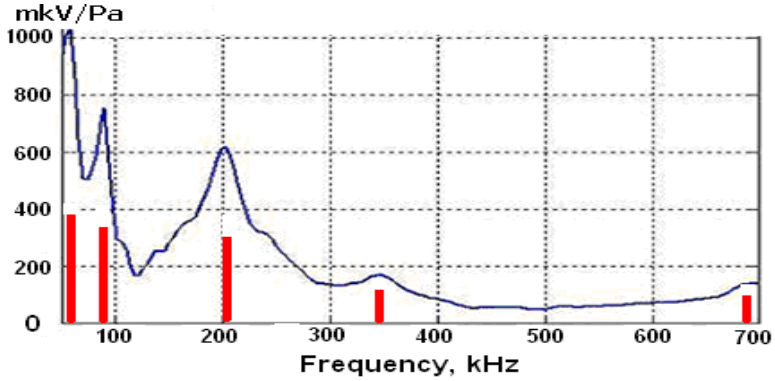


Рис.1. Типичная зависимость от частоты пьезочувствительности нанокерамики (основная кривая) и аналогичного по размерам образца плотной пьезокерамики (схематично показана в виде размерно-резонансных полос).

Вторым достоинством НП является то, что эта чувствительность существенно выше чувствительности традиционной плотной пьезокерамики. Это преимущество особенно значительно в области низких частот, но даже при частотах ее минимальной чувствительности, она, тем не менее доступна для адаптации современной электроникой.

Еще одно преимущество НП связано с тем, что она обладает высокой, не только одноосной, но и объемной пьезочувствительностью. В связи с этим, в отличие от плотной пъезокерамики, она способна с высокой эффективностью адаптировать непосредственно не только одноосные, но и объемные акустические, гидроакустические и им аналогичные сигналы. По сравнению с плотной керамикой она имеет также существенно более низкий акустический импеданс, что повышает эффективность ее акустического согласования с низкоплотными средами (воздухом, водой, полимерными материалами, телом человека и т. д.). Таким образом, это высокоэффективный, сверхширокополосный по частоте приемник сигналов, который может быть основой самых различных устройств.

Используя рекордно высокую чувствительность керамики в области низких частот, мы уже успели разработать ряд таких изделий. В их числе нового типа пьезогенератор, позволяющий получать с высоким уровнем трансформации ощутимую электроэнергию от вибрации низкочастотного диапазона. Иллюстрацией его работы является выставочный экспонат в виде действующего макета генератора, который от относительно слабой,

невидимой и неслышной вибрации питает гирлянду из светодиодов. Экспонат был награжден золотыми медалями двух международных выставок (Москва, 2010 г. и Женева, 2014 г.) и специальной медалью польского Совета изобретателей (2014 г.). Таким образом, при самых техногенная и природная низкочастотная вибрация становится источником весомой электроэнергии. Возникает перспектива дополнить немногочисленный список альтернативных источников энергии вибрацией, которая столь же всеобща, как и теплота.

В экспонате были задействованы пять единичных пьезогенераторов, каждый из которых развивает мощность, измеряемую милливаттами [1] и, как следствие, такой генератор может представить интерес только в качестве альтернативы химическим источникам тока. В этом плане он может использоваться для автономного питания самых разных устройств малой энергетики: автономных сенсоров, систем безопасности, устройств дистанционного управления и аналогичных систем. Вместе с тем с каждым годом нам удается повышать эффективность работы пьезогенератора и этот ресурс оптимизации до конца не исчерпан.

Помимо этого, направление пьезоэлектрической трансформации низкочастотной вибрации может получить серьезное развитие, так как существуют неиспользуемые источники распределенной низкочастотной вибрации, характеризующиеся высокой механической энергией. Так тротуарная плитка при движении потока пешеходов, или полотно шоссе при движении потока автотранспорта испытывают воздействия в режиме низкочастотной вибрации. При адаптации этих источников с использованием пьезогенерации, как утверждают израильские исследователи компании Innowattech, можно получать электроэнергию измеряемую в кило- и даже мегаваттах. Высокоэффективная нанокерамика имеет хорошие перспективы в решении этой масштабной задачи, так как открывает новые возможности для разработки устройств пьезогенерации. Она может также представить интерес для пьезоэлектрической адаптации на новой основе природных низкочастотных волновых колебаний и других аналогичных процессов.

Вторым, разработанным нами изделием, являетсяэлектронный стетофонендоскоп с областью рабочих частот от 100 до 1000 Гц. Этот прибор медицинской диагностики, который имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным массовым неэлектронным стетофонендоскопом. Он позволяет выслушивать шумы сердца, легких, сосудов и других внутренних органов с регулируемой чувствительностью, позволяет выслушать отдельно легкие и сердце. Он может транслировать сигналы на внешние аудиосистемы для консилиумов врачей, обучения медицинского персонала и т. д. Прибор прошел весь цикл медицинских испытаний и получил разрешение на серийное производство. Но в настоящее время он требует модернизации. *Мы приглашаем партнеров и инвесторов для разработки на его основе универсального медицинского фоноанализатора (ФАУ-М) с возможностью анализа диагностических сигналов по частоте и времени, включая дистанционный мониторинг состояния человека.* Диагностический ресурс ФАУ-М вполне сопоставим с таким ресурсом электрокардиографа. Выносным датчиком для такого прибора может быть контактный микрофон на основе нанокерамики (см. ниже), так что вопрос сводится к решению задач электроники, обработки сигнала и общей конструкции нового прибора.

Следующее изделие – контактный микрофон с рабочими частотами от 300 до 4000 Гц. Он был разработан нами совместно с ведущей в области микрофонной техники германской фирмой [2]. Контактный микрофон обладает настолько высокой чувствительностью, что в отличие от традиционных аналогов способен адаптировать речевой сигнал по, сопутствующей этому сигналу…вибрации костной ткани головы. В связи с этим, он позволяет адаптировать речь на фоне любого внешнего шума. Прибор обладает высокой надежностью, устойчив к влаге, пыли и агрессивным средам, так как допускает герметичное исполнение в корпусе из нержавеющей стали с мембраной из никеля. По своим электронным характеристикам он хорошо согласуются с типовыми электронными схемами. Благодаря нетрадиционному приему речевого сигнала и высокой

чувствительности к вибрации, контактный микрофон является перспективной альтернативой традиционным микрофонам в целом ряде применений. Кроме того, он может использоваться в качестве приемника в специальных акустических гарнитурах, в том числе предназначенных для работы в экстремальных условиях. Контактный микрофон практически вне конкуренции для обеспечения связи при низких температурах. Как очевидно, мы в самом начале пути освоения прибора и открыты для сотрудничества в этом направлении.

Кроме представленных изделий, как было отмечено в начале сообщения, на основе наноструктурной пьезокерамики возможны разработки еще целого ряда инновационных устройств [3]. В их числе:

- устройства поиска людей в завалах, работающие на новом принципе их обнаружения и позволяющие отслеживать пострадавшего по работе его сердца;
- нового типа приемник для систем Blutooth – гарнитур, который может обеспечить общение при любом внешнем шуме, в том числе в конфиденциальном режиме;
- устройства для оценки заселенности почв в качестве диагностических датчиков их состояния, которые очень интересуют зоологов и работников сельского хозяйства;
- устройства диагностики строительных конструкций, а также работы и ресурса двигателей, турбин и других механизмов по их вибрации в сверхширокой полосе частот, что открывает новые возможности в этом направлении;
- нового типа высокочувствительные датчики вибрации для систем охранных сигнализаций;
- датчики в устройствах предупреждения техногенных катастроф, в которых может быть использована не только высокая чувствительность нанокерамики к низкочастотной вибрации, но и ее повышенная восприимчивость к акустической эмиссии нагруженных тел и т. д.

В заключение обращаем внимание еще на одно наше изделие, которое стало комплектующим европейского аэробуса А-380. Речь идет об акустическом излучателе повышенной мощности с самыми высокими на сегодняшний день удельными характеристиками для автономных минисирен. Он предназначен для комплектования специальных телефонов и других систем, где необходимы малогабаритные, высокоэкономичные акустические излучатели повышенной громкости, способные эффективно работать в автономном режиме с питанием от стандартных батареек и аккумуляторов.

Литература

1. Lupeiko T. G., Medvedev B.S., Evdokimov M.I. // European Researcher. 2013. V.61. № 10-2. P. 2502.
2. Birt M., Lupeiko T., Badaljan P., Poljakova S.// Schwingungswandler. 2003. Patents Nr 101 37 324 Deutschland.
3. ЛупейкоТ.Г., СвирскаяС.Н., ПахомовА.С., МедведевБ.С., ПензеваВ.В., ДомницкийН.К.// Проблемыанализариска. 2013. Т. 10. Вып. № 5. С. 44

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В НАФИОНЕ

Меньшиков И.А., Петров А.В., Мурин И.В., Готлиб И.Ю.

Российская федерация, Санкт-Петербургский государственный университет.

fmenshikov@gmail.com

В современной энергетике твёрдые полимерные электролиты играют огромную роль в качестве ионообменных мембран для топливных элементов, аккумуляторов, сенсоров. Широкое распространение в этой области получили мембраны на основе материала Нафион компании DuPont. Для Нафиона характерна высокая протонная проводимость, химическая и механическая устойчивость. Щелочные соли Нафиона интересны с точки зрения разработки топливного элемента, проводимость которого бы в меньшей степени зависела от влажности.

В данной работе методом молекулярной динамики моделировались подвижности ионов Li, Na, K в средах с различной влажностью. Расчёты проводились с помощью модуля Forcite программного пакета MaterialsStudio с применением потенциалов межатомного взаимодействия UniversalForceField. Изучалась эволюция системы из 20 молекул Нафиона, представленнных олигомерами из 6 мономеров, длительностью 500 пс с шагом 1 фс в ансамбле NVT при 298K.

Для полученной системы исследовалось среднеквадратичное смещение катионов щелочных металлов, парные корреляционные функции (функции радиального распределения) и функции распределения плотности.

Добавление молекул воды в моделируемую ячейку соответствовало количеству 5%, 10% и 20% по массе. При всех указанных концентрациях, подвижность ионов увеличивается в ряду Li-Na-K. Это объясняется тем, что в ряду Li-Na-K гидратные комплексы становятся более рыхлыми, а их устойчивость и время пребывания молекул воды в положении равновесия возле иона металла уменьшается. Приводятся коэффициенты диффузии при различных концентрациях и карты каналов миграции катионов щелочных металлов в Нафионе.

При анализе парных корреляционных функций отчетливо проявляется влияние количества воды в системе. Можно отметить, что при небольшом количестве воды (5% масс.) вблизи сульфогрупп находится значительно больше ионов щелочных металлов, по сравнению с системами, в которых воды больше (10% и 20% масс.).

Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (http://cc.spbu.ru).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ТУРБИН ЭНЕРГОБЛОКОВ

Мишнев Р.В., Дудова Н.Р., Кайбышев Р.О.

Россия,ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,

mishnev@bsu.edu.ru, dudova@bsu.edu.ru, rustam_kaibyshev@bsu.edu.ru.

Современный электроэнергетический комплекс России включает почти 600 электростанций единичной мощностью свыше 5 МВт. Общая установленная мощность электростанций России составляет 220 тыс. МВт. Из них в настоящее время доля производства тепловой генерации составляет около 70% в общем объеме производства электроэнергии в стране. Лидирующее положение теплоэнергетики является исторически сложившейся и экономически оправданной закономерностью развития российской энергетики. Наибольшее развитие и распространение в России получили тепловые

электростанции общего пользования, работающие на органическом топливе (газ, уголь), преимущественно паротурбинные. В настоящий момент основной задачей развития тепловой генерации является обеспечение технического перевооружения и реконструкции действующих электростанций, а также ввод новых генерирующих мощностей с использованием передовых технологий в производстве электроэнергии. Увеличение мощностей работы ТЭС невозможно без использования новейших материалов.

Применение мартенситных сталей нового поколения в качестве элементов паротурбинной установки обусловлено не только высокими прочностными характеристиками этих сталей, но и в первую очередь высокой экономической выгодой. Эти стали имеют низкую себестоимость, и при этом повышение коэффициента полезного действия на ~ 9% обуславливает значительную экономию при сжигании органического топлива. При этом сократятся выбросы в атмосферу.

Жаропрочные высокохромистые стали мартенситного класса типа Р92 используются для изготовления высокотемпературных трактов котлов, главных паропроводов, паровых турбин угольных энергоблоков с рабочей температурой пара до 600°С, поскольку обладают высоким сопротивлением ползучести [1]. Высокая жаропрочность этих сталей обусловлена структурой троостита отпуска, в которой сохраняется дислокационная структура пакетного мартенсита, формирующегося при нормализации [2]. Стабильность структуры при высоких температурах обеспечивается выделяющимися при отпуске дисперсными частицами карбидов $M_{23}C_6$, преимущественно расположенными по границам исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и реек мартенсита, и карбонитридов M(C,N), равномерно распределенных внутри реек.

Сталь 10Х10К3В2МФБР, разработанная на основе стали Р92 путем модификации легирования, а именно добавления 3% Со, повышения процентного содержания В до 0,008% и снижения N до 0,003% [*Кайбышев Р.О., Дудова Н.Р.* Жаропрочная сталь мартенситного класса.Патент № 2447184, 10.04.2012 г], относится к классу мартенситных сталей нового поколения, работоспособных при высоких температурах вплоть до 630°С. Был получен уникальный результат (Рис.1), заключающийся в высоком сопротивлении ползучести стали 10Х10К3В2МФБР при температуре 650°С: время до разрушения при приложенной нагрузке 140 МПа составило 40 000 часов, что превосходит показатели всех имеющихся аналогичных сталей мартенситного класса. Неравновесная структура мартенсита отпуска (Рис. 2) стали 10Х10К3В2МФБР после нормализации и отпуска характеризуется такими параметрами, как: средний размер исходных аустенитных зерен 35 мкм, ширина мартенситных реек 0,4 мкм, плотность дислокаций внутри мартенситных реек и субзерен высокая и составляет около 2×10^{14} м$^{-2}$.

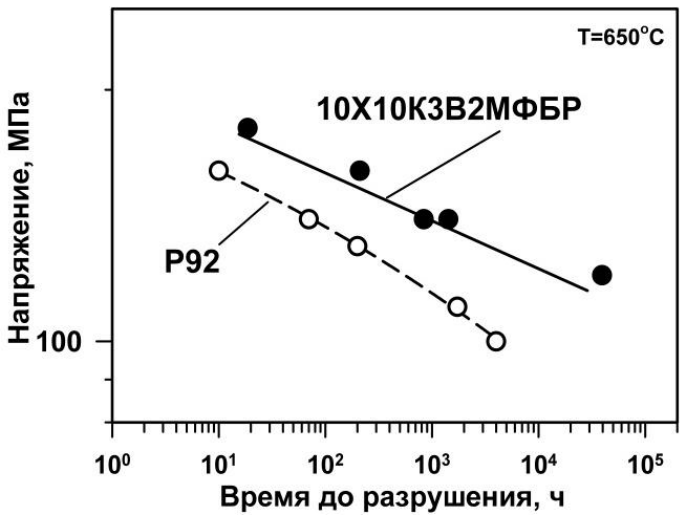


Рис. 1. График зависимости напряжения от времени до разрушения для стали 10Х10К3В2МФБР в сравнении со сталью Р92.

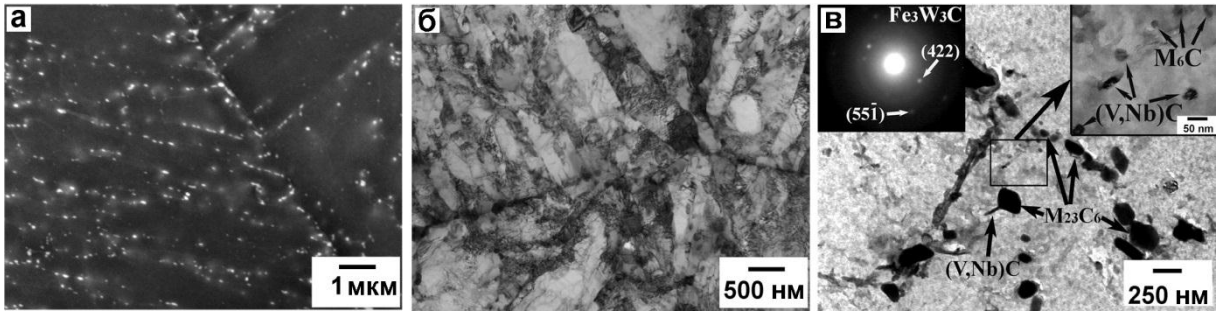


Рис. 2. Структура после ТО (закалка 1060°С и отпуск 770°С).

Стабильность неравновесной мартенситной структуры стали 10Х10К3В2МФБР определяется следующими факторами:

- характером распределения мелких карбидов $M_{23}C_6$ со средним размером 70 нм по границам зерен и реек, которые препятствуют миграции границ реек и субзерен. При этом обладают ыысокой устойчивости к коагуляции, что обусловлено наличием в них бора,

- карбонитридами МХ (размером около 35 нм), равномерно распределенными внутри мартенситных реек и препятствующими движению дислокаций внутри реек. Пониженное содержание азота в материале предотвращает образование нежелательной Z-фазы (CrVN), которая в стали Р92 приводит к деградации сопротивления ползучести.

- повышенным уровнем твердорастворного упрочнения вследствие легирования хромом, вольфрамом, кобальтом, которое уменьшает скорость диффузии в твердом растворе,

Однако для внедрения в производство экспериментальной стали необходимо обладать комплексом необходимых свойств. Существует ряд особенностей использования материалов при строительстве в России, поэтому к материалам предъявляются высокие требования по восприимчивости к ударным нагрузкам, тем более в суровых климатических условиях, при относительно низких температурах. Ударные нагрузки могут возникать как при транспортировке, так и при монтаже и эксплуатации.

Сталь 10Х10К3В2МФБР была исследована на ударную вязкость при различных температурах в диапазоне от -80 до +80°С (Рис. 3). Сталь демонстрирует достаточно высокие значения ударной вязкости, а температура хрупко-вязкого перехода, определенная из графика, составляет +10°С, что удовлетворяет допустимым значениям (+40°С).

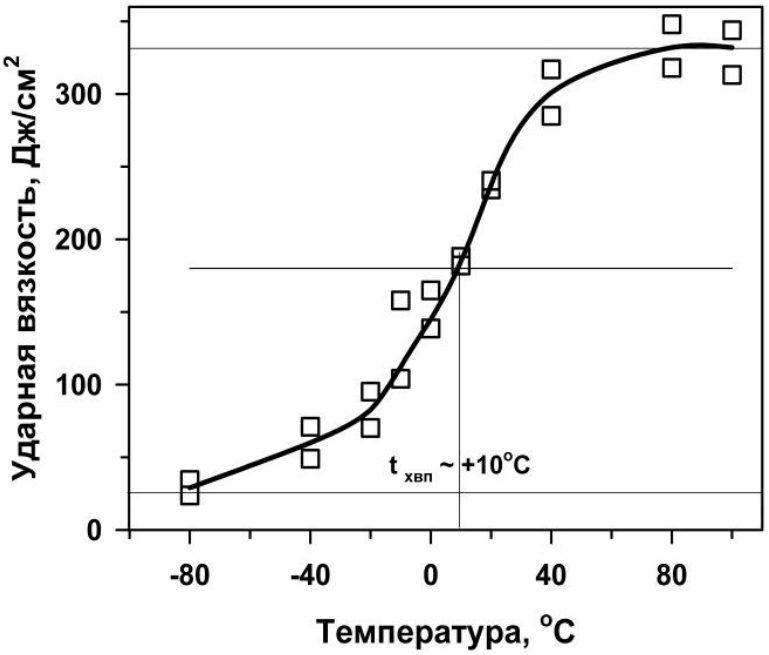


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости от температуры испытания.

Также к данным сталям предъявляется требование низкой склонности к разупрочнению в процессе малоцикловой усталости (МЦУ). Известно, что 65% всех разрушений в высоконагруженных турбинах связано с МЦУ [3], которая может возникать в результате циклических термических нагрузок, вызванных перепадами в режиме работы теплоэлектростанций и градиентом температур при нагревании, а также циклических нагрузок, возникающих при запусках.

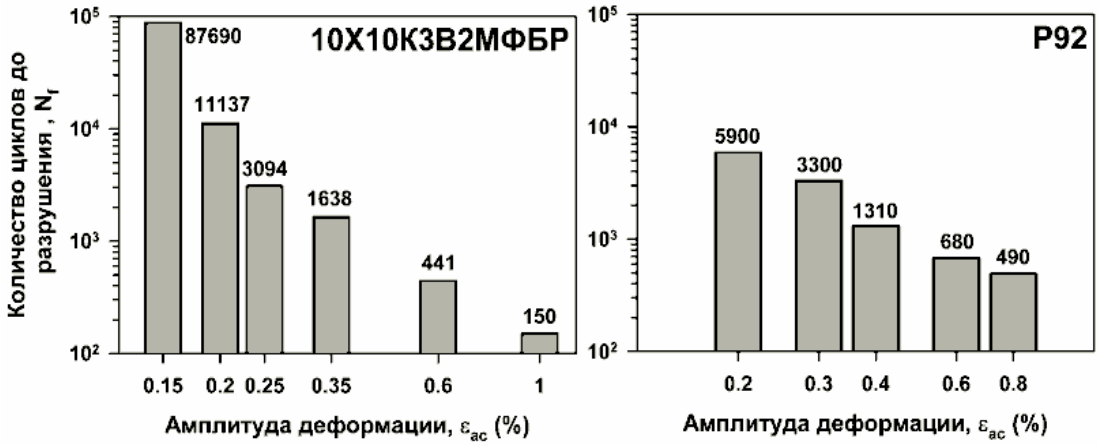


Рис. 4. Зависимость количества циклов до разрушения от амплитуды деформации для стали 10Х10К3В2МФБР и Р92 при 650°С.

Сопротивление усталостным нагрузкам исследуемой стали при 650°С и больших амплитудах деформации соответствует свойствам стали Р92, а при небольших амплитудах деформации значительно превосходит их (Рис. 4).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что сталь 10Х10К3В2МФБР может быть перспективным материалом для строительства энергоблоков, так как обладает необходимым набором свойств, предъявляемых для теплотехнических материалов. Сталь демонстрирует значительный прирост сопротивления ползучести, что является главным требованиям для элементов энергоблоков, при этом обладает значительной ударной вязкостью, что делает возможным ее использование в условиях российского климата. Немаловажным качеством данной стали является улучшенное сопротивление малоцикловым нагрузкам, что в свою очередь позволит избежать неконтролируемого разрушения и разрушений в результате деградации структуры под действием циклических нагрузок.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00173).

Литература

1. AbeF., KernT.-U., ViswanathanR. WoodheadPublishingLimited, 2008. 678 p.
2. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. ФММ. 2010. Т.105, № 2, С. 200
3. GolanskiG., MrozinskiS. Eng. FailureAnal. 2013. № 35, P. 692 – 702.

3D ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ

Пальцева В.В., Богуславский И.З., Кручинина И.Ю., Хозиков Ю.Ф., Любимцев А.С.

Россия, Санкт-Петербург, ИХС РАН, valya_vp@bk.ru,B-IZ@yandex.ru, ikruch@isc.nw.ru, khozikov2010@yandex.ru, alex@tor.ru

Одной из проблем освоения быстроходных машин для различных отраслей промышленности (нефте–и газодобыча, робототехника, космическая техника, минигазотурбинные установки, специальные электроприводы, гироскопические устройства) является проблема создания современных асинхронных машин с массивным ротором.

Применение массивного ротора, обладающего большой механической прочностью, позволяет создать асинхронные двигатели на высокие частоты вращения от 10 000 об/мин и выше.

Широко используемые в промышленности асинхронные машины обычно выполняются с шихтованным ротором из электротехнической стали (толщиной 0,5 мм); в пазах ротора расположена короткозамкнутая обмотка, выполненная из меди либо из алюминия в виде стержней, замкнутых по торцам короткозамыкающими кольцами. Расчет их эксплуатационных характеристик сводится к расчету параметров одной из эквивалентных схем замещения [1], [2].

Трудности в использовании схем замещения и определения параметров машин с массивными роторами объясняются значительными отличиями физических процессов в шихтованном роторе и короткозамкнутой обмоткой в виде стержней в пазах и в массивном роторе. Эти отличия связаны с неравномерным распределением в массиве:
– магнитных потоков взаимоиндукции и рассеяния;
– вихревых токов в массиве, которое отличается от распределения токов в медных или алюминиевых стержнях, расположенных в пазах строго параллельно оси вращения ротора.

Эти особенности обусловливают необходимость разработки и применения новых расчётных методов.

Впервые предложен численный (3D) метод расчета эксплуатационных характеристик электрических машин с массивным ротором, основанный на применении передаточной функции, определяющей зависимость магнитодвижущей силы (МДС) первой гармонической составляющей тока ротора от магнитодвижущей силы первой гармонической составляющей статора, либо от первой гармонической составляющей результирующего потока взаимоиндукции в зазоре электромеханического преобразователя энергии. Метод позволяет использовать традиционные методы расчета асинхронных электрических машин общепромышленного назначения на основе расчёта параметров эквивалентных схем замещения магнитных цепей, и одновременно учитывать особенности массивного ротора, связанные с неравномерным распределением вихревых токов, поверхностный эффект, зависящий от характеристик материалов магнитопровода.

При моделировании в различных режимах работы машины используется подход, позволяющий заменить вращательное движение ротора бегущей волной электромагнитного поля с частотой скольжения. Это позволяет при решении плоскопараллельной задачи для определения распределённых параметров ротора учитывать влияние нелинейных свойств материалов ротора и статора.

На предварительном этапе, используя решение плоскопараллельной задачи, мы получаем магнитодвижущую силу статора и вычисляем основную гармонику магнитной индукции в воздушном зазоре магнитопровода, а также определяем параметры и характеристики, на которые можно ориентироваться при дальнейшем трёхмерном моделировании (например, величины наведённых токов ротора, электромагнитный крутящий момент машины) (рисунок 1).

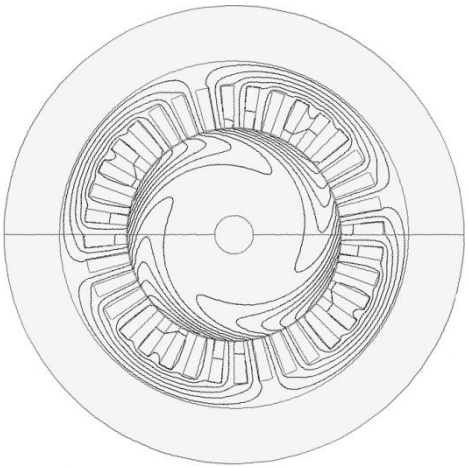


Рис. 1. Силовые линии электромагнитного поля в плоскопараллельной задаче.

Для моделирования электромагнитных процессов в объеме массивного ротора решается трехмерная задача (рисунок 2).

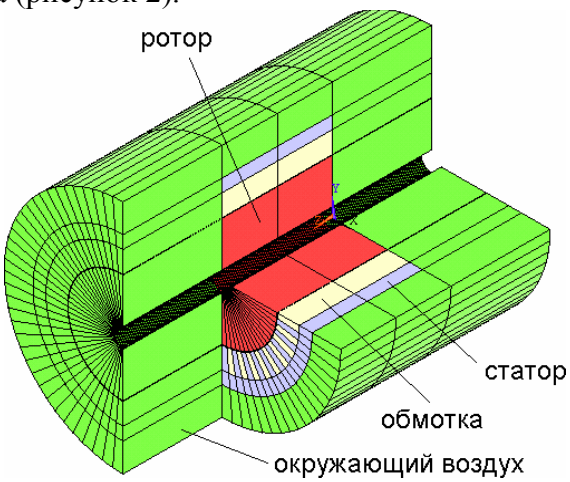


Рис. 2. Расчетная область в трехмерной задаче.

Дискретизация расчётных областей массива ротора корректно учитывает свойства материалов, особенности распределения токов в массиве в зависимости от глубины проникновения электромагнитных волн. Критерием оптимальности разбиения массива ротора является величина МДС ротора (в пределах погрешности 2%). Геометрическая модель, используемая при расчётах массива ротора, представлена на рисунке 3.

Выбор числа секторов определяет, с какой точностью будет построена ступенчатая кривая МДС ротора. Выбор числа колец и дисков определяет, с какой степенью точности будет учтено насыщение магнитопровода (нелинейность материала ротора). Для каждого кольца в диске задается постоянная магнитная проницаемость материала и решается трёхмерная линейная задача.

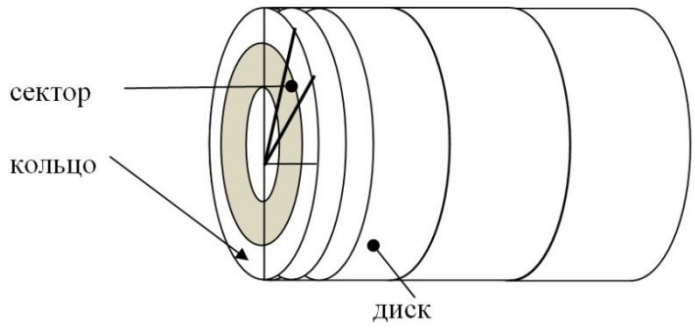


Рис. 3. Геометрическая модель массивного ротора.

По оценке погрешности вычислений для выбора количества разбиений расчётной области ротора на радиальные сегменты (для получения распределения токов) и кольца (для расчёта магнитной проницаемости материала ротора по глубине) достаточно решение 2D задач при разных частотах тока. В 3D постановке необходимо решение распределения токов при разбиении ротора на диски в осевом направлении для определения степени ослабления результирующего магнитного поля в торцевых зонах конструкции.

Численная реализация осуществляется с применением пакетов прикладных программ [6] для расчета электромагнитных полей на основе решения системы уравнений Максвелла в двумерной и трёхмерной постановках. Разработанный метод позволяет, используя современные методы моделирования, получать служебные характеристики исследуемых объектов любой геометрической сложности при выборе материалов с требуемыми свойствами, что недоступно традиционным методом расчёта с использованием расчёта параметров по схемам замещения магнитной цепи. Метод имеет важное практическое применение.

Работа выполняется по теме НИР № 01201455301 государственного задания на 2015 - 2017 гг.

Литература

1. Вольдек А.И., Попов В.В. Электрические машины. М. – С.- Петербург: Издательство Питер, 2006. Том 1 – 319 с., том 2 – 346 с.
2. Под ред. Копылова И.П. Проектирование электрических машин. М.: Энергия. 1980. – 495 с.
3. Шуйский В.П. Расчет электрических машин. Пер. с нем. – Л.: Энергия. 1968. – 730 с.
4. Кручинина И.Ю. Высокоиспользованные электрические машины для современной энергетики: проблемы создания и исследований. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук СПб.: СПбГПУ. 2012. 34 с.
5. Антонов В.В., Богуславский И.З., Савельева М.Г. Метод расчета мощных асинхронных двигателей с нелинейными параметрами// Электросила. 1983. №35.
6. ELCUT. Моделирование электромагнитных, тепловых и упругих полей методом конечных элементов. Версия 6.0. Руководство пользователя, 2013. ООО "Тор", Санкт-Петербург. 295 с.

ВЛИЯНИЕ ЭКСЦЕНТРИСИТЕТА РОТОРА НА ИСКАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРЬ В СИНХРОННОЙ МАШИНЕ С ПОСТОЯННЫМИ МАГНИТАМИ.

Пальцева В.В., Кручинина И.Ю., Любимцев А.С., Хозиков Ю.Ф.

Россия, Санкт-Петербург, ИХС РАН, valya_vp@bk.ru, ikruch@isc.nw.ru, alex@tor.ru, khozikov2010@yandex.ru

Современные требования высокой надежности и энергосбережения автономных потребителей, простоты конструкции и обслуживания генерирующего оборудования предполагают всё более широкое применение перспективных типов синхронных машин – высокооборотных синхронных генераторов с использованием постоянных магнитов (СГПМ) в качестве источника возбуждения магнитного поля [1]-[3].

Ограничения по предельным мощностям и частотам вращения определяются механической прочностью, уровнями тепловых и электромагнитных нагрузок, что связано с повышением требований к физическим характеристикам применяемых конструкционных материалов, уточнению и пересмотром существующих методов расчета, используемых при проектировании электрических машин [4]. Целый ряд современных исследований посвящен изучению и разработке методов расчета электродинамических усилий, обусловленных наличием эксцентриситета ротора, как в асинхронных, так и в синхронных машинах с электромагнитным возбуждением и с возбуждением от постоянных магнитов [5]-[7].

Силы радиального магнитного тяжения являются основой для выбора или конструирования высокооборотных подшипников различных типов. Проектирование таких подшипников требует точного определения действующих со стороны ротора механических нагрузок [2], [5]. Помимо этого асимметрия магнитного потока в зазоре машины приводит к увеличению потерь и уменьшению КПД; повышению температуры; появлению в распределении индукции в зазоре машины гармоник высокого и низкого порядка; появлению пульсирующих сил электрического происхождения, создающих вибрации и шумы.

Влияние высших гармоник на электромагнитные силы и распределения результирующей силы, приложенной к подшипникам, может быть оценено с помощью традиционного метода, описанного В.П. Шуйским, основанного на расчете усилий по первой гармонической составляющей магнитной индукции поля в зазоре в режиме холостого хода при допущении упрощенной геометрии магнитопровода машины – эквивалентном равномерном воздушном зазоре и гладком статоре [6]. Для того чтобы оценить эти силы с учетом реального распределения взаимного магнитной индукции в воздушном зазоре в различных режимах работы, целесообразно использовать численные методы. Двумерное моделирование обеспечивает точность расчетов, достаточную для практических целей. Численная реализация осуществляется с применением пакетов прикладных программ для расчета электромагнитных полей на основе решения системы уравнений Максвелла [7].

Результаты проведенных исследований показали, что для двухполюсных машин при изменении положения магнитной оси полюсов относительно оси эксцентриситета значение главного вектора электромагнитых сил (F), действующих на ротор меняется по величине и направление (φ) его занимает промежуточное положение между осями эксцентриситета и полюса (рисунок 1 – гладкий статор и 2 – зубчатый статор). Однако для многополюсных машин, начиная с четырехполюсной, отклонение направления силы от оси эксцентриситета практически не заметны. На рисунках 1 и 2 показаны результаты расчета усилий для турбогенератора СГПМ-250-48000, разработанного ИХС РАН.

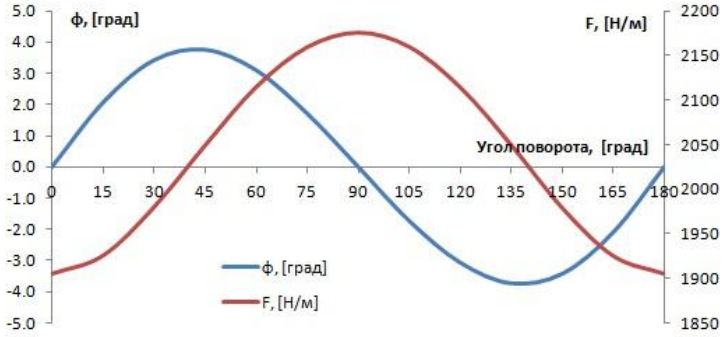


Рисунок 1

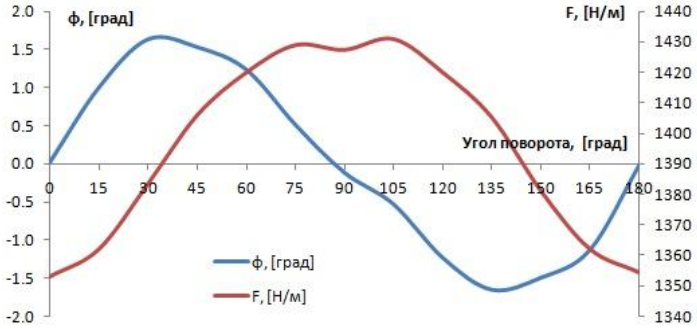


Рисунок 2

В воздушном зазоре электрической машины наряду с основным полем действуют многочисленные высшие гармоники, которые с различной скоростью вращаются относительно поверхностей статора и ротора. Эти поля возникают вследствие несинусоидального характера кривой возбуждения обмотки, искажения поля при нагрузке или насыщении стали. Однако наибольшие по величине и наиболее значительные по своему действию высшие гармонические создаются пазами. При этом различают высшие гармонические, вызываемые открытиями пазов, которые пропорциональны основному полю, и высшие гармонические, обусловливаемые ступенчатой формой кривой возбуждения, которые пропорциональны пазовому току. Первые из них зависят от напряжения, а вторые – от тока.

При очень узких пазах распределение индукции отклоняется от синусоидальной формы, ввиду чего кривую приходится раскладывать на отдельные гармонические и рассчитывать потери для каждой из них. Сумма рассчитанных таким образом потерь отличается лишь незначительно от потерь, которые рассчитаны по основной волне зубцовой гармонической.

Высшие гармонические пазов, проникающие в противоположную часть машины и распространяющиеся дальше вдоль поверхности расточки, вызывают поверхностные потери. Однако при определенных условиях высшие гармонические пазов могут проникать в зубец и охватывать паз. В этом случае поверхностные потери частично отсутствуют и вместо них возникают пульсационные потери.

При возникновении пульсационных потерь часть потока, распространяющего вдоль поверхности, исчезает. Поверхностные потери уменьшаются. Насколько велико это уменьшение, установить трудно. Если пульсационные потери велики, т.е. приблизительно в один - два раза больше поверхностных потерь, то можно приближенно считать, что исчезает примерно половина поверхностных потерь [6].

Важной проблемой для высокооборотных электромеханических преобразователей энергии являются повышенные тепловыделения элементов конструкции ротора. В особенности это касается постоянных магнитов, магнитные свойства которых сильно зависят от температуры вплоть до полного размагничивания вследствие перегрева.

Электромагнитные процессы, возникающие в воздушном зазоре при работе машины, индуцируют вихревые токи во вращающемся роторе, что приводит к тепловыделениям.

В номинальном режиме работы поле статора вращается синхронно с ротором. Вследствие этого вихревые токи наводятся только гармониками с частотами, отличающимися от синхронной частоты вращения. В основном это будут гармоники обратного вращения магнитного поля. Разложением индукции в ряд Фурье в зазоре можно выделить номера гармоник, вносящих решающий вклад в тепловыделения.

Для примера приводятся результаты расчета тепловых потерь в элементах ротора для вышеуказанной машины.

Потери в элементах [кВт]	Постоянные магниты	Немагнитные вставки	На валу	Всего
Без эксцентриситета	7,8	7,7	0,53	16
С эксцентриситетом	8,1	7,9	0,56	16,6

Видно, что потери от вихревых токов могут составлять до 5% от номинальной мощности электрической машины. Непроводящий бандаж имеет нулевые потери, но не экранируют электромагнитное поле, в результате джоулевые потери при этом в постоянных магнитах выше.

Как показано в таблице, эксцентриситет увеличивает потери в элементах ротора примерно на 4%, но фактически не влияет на общую сумму потерь и их распределение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-08-00817_а.

Литература

1. Турбогенераторы малой мощности для децентрализованных систем энергообеспечения / Я.Б. Данилевич, В.Н. Антипов, И.Ю. Кручинина, Ю.Ф. Хозиков. - СПб.: Наука, 2009. – 102 с.
2. Данилевич, Я.Б. Перспективные электромеханические преобразователи энергии на основе новых материалов и покрытий / Я.Б. Данилевич, В.Н. Антипов, И.Ю. Кручинина и др. // Электротехника. - 20120. - №9. - С.2-9.
3. R. Dutta, M. F. Rahman, “Design and analysis of an interior permanent magnet (IPM) machine with very wide constant power operation range”, IEEE Trans. Energy Conv., vol. 23, no. 1, pp. 25-33, Mar. 2008.
4. J. B. Danilevich, I. Yu. Kruchinina,V. N. Antipov, Y. Ph. Khozikov, A. V. Ivanova, "Some Problems of the High-Speed Permanent Magnet Miniturbogenerators Development," in Proc. of the XVIII International Conference on Electrical Machines. ICEM 2008,Vilamoura, Algarve, PaperID 942.
5. Кручинина И.Ю. Высокоиспользованные электрические машины для современной энергетики: проблемы создания и исследований. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук СПб.: СПбГПУ. 2012. 34 с.
6. Шуйский В.П. Расчет электрических машин / Пер. с нем. Л.: Энергия, 1968.732 с.
7. ELCUT. Моделирование электромагнитных, тепловых и упругих полей методом конечных элементов. Версия 6.0. Руководство пользователя, 2013. ООО "Тор", Санкт-Петербург. 295 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пономарева А.А.[1], Хамова Т.В.[1], Симоненко Е.П.[2], Севастьянов В.Г[2], Шилова О.А.[1,3], Кручинина И.Ю.[1,3]

[1] Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
[2] Россия,Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
[3] Россия, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
ponomareva.aa@iscras.ru

В последние годы все более возрастает интерес к проблеме разработки высокоэффективных способов получения и преобразования энергии. Разработка топливных элементов (ТЭ) требует относительно скромных усилий и затрат в отличие, например, от расщепления или синтеза ядерного горючего, и при этом гораздо более высокий по сравнению с современными тепловыми электростанциями КПД (коэффициент полезного действия) ТЭ позволяет сэкономить запасы ископаемых видов топлива [1].

Известно [2], что развитие транспортного сектора, портативных и бытовых систем преимущественно будет происходить с применением средне- и низкотемпературных ТЭ, включая твердооксидные топливлиные элементы (ТОТЭ).

Снижение рабочих температур ТОТЭ (ниже 750 °С), создание среднетемпературных ТЭ позволит снизить затраты на материалы для межсоединительных слоев, проводящих каналов, а также герметизирующих и уплотнительных материалов, при этом возрастет надежность, мобильность и срок работы ТЭ. Однако стоит учитывать, что при снижении рабочих температур резко увеличиваются межфазные сопротивления поляризации между электролитом и электродами. Таким образом, разработка и исследование новых электродных материалов и/или материалов с уникальной микроструктурой, которая обеспечит снижение влияния межфазных эффектов, является актуальным [3].

Современные модельные представления таковы, что все окислительные и восстановительные реакции в ТЭ происходят на трехфазных границах газ-электролит-электрод. Таким образом, для электродов предпочтительнее создавать пористые материалы с малым размером зерен. Это обеспечит наличие высокого значения площади поверхности, что существенно увеличит количество участков трехфазных границ. Для того чтобы снизить рабочую температуру, надо минимизировать резистивные потери в электролите. Одним из средств для достижения минимизации резистивных потерь, может быть уменьшение толщины твердого электролита с уровня в несколько сотен микрометров (типичная толщина электролита в ТОТЭ) до уровня несколько микрометров.

Существует несколько подходов, которые позволят снизить температуры эксплуатации ТОТЭ и не ухудшить рабочие характеристики. Одним из них является использование материалов с высокой ионной проводимостью. Оксид церия, легированный гадолинием (GDC), демонстрирует более высокую проводимость при пониженных температурах (<700°С) [4]. Подход, применяемый для снижения рабочей температуры ТОТЭ, – это снизить толщину электролита. Современные исследования демонстрируют возможность добиться улучшенной реакционной способности и кинетики переноса при температурах 300-500ºС у ТОТЭ с тонким электролитным слоем при сохранении высокой плотности мощности [5].

Известно, чтобы увеличить производительность катодов при пониженных рабочих температурах вместо $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) перовскитного материала, который проявляет хорошие характеристики при температурах свыше 800°С, используют перовскиты на основе кобальтита стронция, такие как $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC) и $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC) [5, 6].

Таким образом, для использования в качестве катодного слоя среднетемпературного

ТЭ было выбрано два типа катодных материалов: кобальтит лантана-стронция (LSC) и кобльтит самария-стронция (SSC). Эти материалы решено было синтезировать методом Печини. Данный метод был выбран не случайно, достоинством его является то, что образование цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что способствует более полному смешению и позволяет избежать разделения компонентов на последующих стадиях синтеза [7]. В качестве анодного и электролитного материалов решено использовать материалы на основе оксида церия. Оксид церия, как компонент для формирования анодного слоя, был получен двумя способами: методом кристализации и методом осаждения из раствора. Золь-гель метод был применен для получения порошков электролитного материала, а также для получения тонких слоев электролитного материалов на пористых подложках-основах. Для получения пористых подложек-основ, LSC и SSC порошки измельчали в ступке, а затем покапельно добавляли в материал химическую связку (2-3 капли) до получения нужной консистенции. Полученные таблетки обжигали в течение 1 часа в муфельной печи при T=750 ºC. Нужное количество материала засыпали в пресс-форму, а затем ставили ее под гидравлический пресс Model 15.001 (PerkinElmer, USA) прикладывая силу давления в 1 тонну.

Для создания градиентных электролит/анод слоев были синтезированы $(Ce_{0.90}Gd_{0.10})O_{2-\delta}$ порошки. Тонкие слои составом наносились 95мол.% $(Ce_{0.90}Gd_{0.10})O_{2-\delta}$−5мол.% SiO_2 окунанием на пористые подложки-основы.

Методом тепловой десорбции азота определены структурные особенности полученных материалов: площадь удельной поверхности и объем пор.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-33-51238-мол нр

Литература

1. КарповаС.С., КомпанМ.Е., МаксимовА.И., МошниковВ.А., САпуринаИ.Ю., СпивакЮ.М., ТеруковЕ.И., ТеруковаЕ.Е., ТитковА.Н., ТомасовЕ.И., ШиловаО.А., ШишовМ.А. *Основыводороднойэнергетики.* Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011.288с.
2. *The Fuel Cell Today Industry Review 2013*. UK: Fulmar Colour Printing Co. Ltd. 2013.48p.
3. Chendong Zuo, Mingfei Liu, and Meilin Liu, Chapter 2 - Solid Oxide Fuel Cells, in Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technology (Editor: Lisa Klein), Springer Science, NY, 2012. pp. 7-36. DOI 10.1007/978-1-4614-1957-0
4. Статья «Gadolinium - dopedceria» напортале «Wikipedia»: http://en.wikipedia.org/wiki/Gadolinium-doped_ceria
5. Xingyan Xu, Changrong Xia, Guoliang Xiao, Dingkun Peng “Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes” Solid State Ionics, vol. 176, pp. 1513 – 1520(2005)
6. Y. Min Park, H. Kim “Composite cathodes based on $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ with porous Gd-doped ceria barrier layers for solid oxide fuel cells” International journal of hydrogen energy, vol. 37, pp. 15320-15333 (2012)
7. http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОТЭ

Пономарева А.А.[1], Арсентьев М.Ю.[1], Загребельный О.А. [1], Петров С.А.[1], Дроздова И.А.[1], Шилова О.А.[1,2], Кручинина И.Ю.[1,2]

[1] Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
[2] Россия, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
ponomareva.aa@iscras.ru

Кислород-дефицитные перовскитоподобные оксиды $ABO_{3-\delta}$, содержащие катионы переходных металлов, наиболее перспективны в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ. Это связано с тем, что кристаллическая структура перовскита позволяет обеспечить высокую электронную и кислород-ионную проводимость [1]. Для работы при более низких температурах в диапазоне 600 – 800°С разработан целый ряд пригодных материалов [2, 3]: феррит лантана – стронция $(LaSr)(Fe)O_3$; кобальтит лантана – стронция $(LaSr)CoO_3$ (LSC); феррит – кобальтит лантана – стронция $(LaSr)(CoFe)O_3$ (LSCF); феррит – манганит лантана – стронция $(LaSr)(MnFe)O_3$ (LSMF); кобальтит самария – стронция $(SmSr)CoO_3$ (SSC); феррит – кобальтит лантана – кальция $(LaCa)(CoFe)O_3$ (LCCF); манганит празеодима – стронция $(PrSr)MnO_3$ (PSM); феррит – манганит празеодима – стронция $(PrSr)(MnFe)O_3$ (PSMF). Чтобы увеличить производительность катодов при пониженных рабочих температурах вместо $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) перовскитного материала, который проявляет хорошие характеристики при температурах свыше 800°С, используют перовскиты на основе кобальтита стронция. Катодный материала должен обладать следующими свойствами:

высокая электронная проводимость;

пористая структура для образования развитой трехфазной границы "электролит — электрод — газовая фаза";

длительная физическая стабильность в контакте с твердым электролитом и другими материалами электрохимического устройства в условиях эксплуатации;

близость коэффициента термического расширения к коэффициенту термического расширения твердого электролита;

хорошая адгезия к электролиту во всем интервале температур;

малая поляризуемость;

наличие каталитических свойств;

достаточная дешевизна.

В данной работе методом Печини получали сложные оксиды $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, $Sm_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$[4]. Как известно, суть метода Печини заключается в достижении высокой степени смешения катионов в растворе, контролируемом переводе раствора в полимерный гель, удалении полимерной матрицы с образованием оксидного прекурсора и сохранением высокой степени гомогенности. В ходе синтеза соли или алкоксиды металлов вносят в раствор лимонной кислоты в этиленгликоле. При нагревании выше 100ºС молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию поликонденсации, которая приводит к образованию полимерного геля с включенными в него молекулами цитратов. При нагревании выше 400ºС начинаются процессы окисления и пиролиза полимерной матрицы, приводящие к образованию рентгеноаморфного оксидного и/или карбонатного прекурсора. Последующая термическая обработка этого прекурсора позволяет получить нужный материал с высокой степенью однородности и дисперсности.

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance “Bruker” (CuKα–излучение, рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Фазовый анализ проводили по международной базе данных ICDD-2006. Удельное сопротивление катодного материала при комнатной

температуре измеряли с помощью потенциостата-гальваностата P-150J (Elins, Россия) четырехконтактным двузондовым методом. Для этого были изготовлены токопроводящие структуры в виде спрессованных таблеток с нанесенными на торцах контактными площадками и припаянными к ним проводками. Дополнительно были произведены измерения удельного сопротивления образцов составов $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ и $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ в диапазоне температур 400-700ºС. Образцы прижимными платиновыми контактами подключали к импедансметру, помещались в печь, и были исследованы при различных температурах: 400, 500, 600 и 700ºС. Морфологию поверхности порошков катодных материалов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Порошки катодных материалов состоят из агломератов, линейные размеры которых − несколько мкм. Средний размер зерен, вычисленный с помощью статистического анализа АСМ-данных, составляет ~ 80 нм. Проведенная по рентгенограммам оценка линейных размеров кристаллических зерен полученных порошков показала, что их размеры лежат в диапазоне 20-40 нм.

Исследования электрофизических характеристик полученных материалов, спрессованных в таблетки диаметром 10 мм, проводимых разными методами и в разных температурных условиях, показали, что удельная проводимость в диапазоне температур 400-700ºС меняется совсем незначительно (возрастает на ~0.5% в случае LSC материала и на ~0.2% в случае SSC материала).

Литература

1. С.Я. Истомин, Е.В. Антипов. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. УспехиХимии 82 (7), 2013, С. 686-700.
2. I.V. Yentekakis. Open- and closed-circuit study of an intermediate temperature SOFC directly fueled with simulated biogas mixtures. Journal of Power Sources 160, 2006, pp. 422–425.
3. Xingyan Xu, Changrong Xia, Guoliang Xiao, Dingkun Peng. Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes. Solid State Ionics 176, 2005, pp. 1513 – 1520.
4. А.А. Пономарева, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова, И.Ю. Кручинина. Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Сборник материалов. Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 2015, С. 137-138.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попов А.В.

Российская Федерация, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Popov.Barnaul@mail.ru

Под веществом обычно понимается совокупность электронов и ядер, составляющих атомы, молекулы или кластеры газа, жидкости, плазмы или твердого тела. При описании взаимодействия этой совокупности частиц с внешним полем необходимо учитывать не только воздействие поля на вещество, но и вещества на поле. Особенно важно учесть взаимное воздействие при полях, сравнимых с полями в самих атомах, молекулах, или кластерах. Такие поля стали вполне достижимы с появлением мощных лазеров. Воздействие мощных лазеров на вещество приводит к перестройке электронных оболочек и энергетической электронной структуры вещества. Такая перестройка структуры может происходить и в результате химических реакций. При этом поле взаимного влияния атомов или молекул достаточно велико.

Для наиболее полного и глубокого понимания того, что происходит в процессе формирования вещества, необходима такая теория, которая бы позволила рассчитать различные свойства вещества в рамках единой схемы. При этом особого внимания заслуживают методы, основывающиеся на первых принципах квантовой физики, не использующие введения каких-либо эмпирических параметров. Расчеты важны еще и потому, что многие параметры легче вычислить, чем непосредственно измерить в ходе проведения прямого эксперимента. С помощью теоретических данных, базирующихся на хорошей теории, можно смоделировать свойства вещества, даже пока не синтезированного. Стоит отметить, что на формирование вещества влияет большое количество конкурирующих факторов, а потому невозможно ограничиться лишь качественными соображениями, необходим точный количественный расчет. При этом важен выбор метода расчета, его физическая корректность и математическая точность.

В теоретическом исследовании электронной структуры вещества за последние годы достигнут определенный успех. При этом чаще всего используются методы расчета электронной структуры вещества, находящегося в основном состоянии. Наибольший же интерес представляют возбужденные состояния – тепловые, вакансионные, примесные, электромагнитные и др. Именно в таких состояниях находятся электроны реального вещества. К тому же, при измерении каких-либо характеристик электрона, находящегося в основном состоянии, происходит неизбежное воздействие на него, которое автоматически переводит частицу в возбужденное состояние.

Одним из способов описания возбуждений является использование многочастичной теории возмущений, позволяющей учесть все взаимодействия между частицами. Данная теория неплохо работает, если возмущения малы. Одной из простейших моделей многочастичной теории твердого тела является модель свободного электронного газа со взаимодействием между электронами (ВСЭГ) или теория ферми-жидкости. Основные результаты теории ВСЭГ отражены в классических работах Куинна, Ферреля [1] и Риччи [2], которые впервые изучили электронную динамику, используя собственно-энергетический формализм многочастичной теории. В этом формализме скорость затухания возбужденного состояния (обратное время жизни) определяется мнимой частью собственной энергии электрона. В рамках этого формализма эволюция системы описывается при помощи одночастичной функции Грина. Точная система уравнений, позволяющая получить самосогласованное решение для функции Грина, была получена Хедином [3]. Однако уравнения Хедина крайне сложны, их точное решение невозможно даже для свободного электронного газа.

Одним из простейших для программирования и конкретных расчетов методов, является GW-метод. Однако первый итерационный шаг, приводящий к GW-приближению и его модификациям, не дает надежного описания электронной структуры для многих материалов. Второй итерационный шаг приводит, как правило, к еще меньшему согласию результатов вычислений с экспериментальными данными. Трудоемкая реализация этих подходов остается основным сдерживающим фактором для их широкого применения.

Теорема Хоэнберга-Кона [4] позволила обосновать теорию функционала электронной плотности для точного описания свойств основного состояния системы взаимодействующих частиц. На основе этой теории были разработаны несложные в реализации методы расчета электронной структуры различных материалов. Возникающие здесь трудности определяются в основном тем, что вид точного функционала не известен [5]. Современные попытки построить *abinitio* функционал не дают ожидаемых результатов. Многоконфигурационное приближение и здесь дает результаты, лучше описывающие экспериментальные данные. Однако расчеты, выполненные в рамках этого чрезвычайно слабо сходящегося приближения, оказываются настолько трудоемкими, что применяются для вычисления свойств систем с небольшим числом электронов.

Ниже рассмотрим один из способов преодоления возникающих трудностей на пути теоретического описания электронных возбуждений.

При решении спектральной задачи основного состояния многоэлектронного атома используют метод разделения переменных, позволяющий разделить радиальные переменные и угловые, а собственные функции оператора Гамильтона искать в виде произведения радиальной функции на угловую. При этом угловая функция должна быть однозначной, а значит, необходимо, чтобы она была периодична. Таким образом, введенные граничные условия приводят к проблеме собственных значений, допускающей решения только при целых значениях орбитального и магнитного квантовых чисел.

При описании же возбуждений следует учитывать то, что возбуждения способны спонтанно распадаться за некоторое конечное время. Значит, волновая функция, описывающая данную систему, должна содержать такой экспоненциальный множитель, чтобы все вероятности, определяющиеся квадратом модуля волновой функции, затухали. Более того, в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга, если некоторое квантовое состояние существует в течение некоторого времени, то оно имеет энергетический спектр шириной обратно пропорциональной этому времени. Справедливо и обратное утверждение, если некоторое состояние имеет некую ширину, то оно существует в течение времени обратно пропорционального этой ширине.

В работе [6] был предложен оригинальный метод описания электронных возбужденных состояний с учетом ширины энергетического спектра. Идея метода заключается в рассмотрении всевозможных орбитальных переходов электронов в атоме. Это было достигнуто за счет рассмотрения произвольного поведения волновой функции по угловой переменной. При этом сама задача отыскания спектра орбитальных возбуждений атома была сведена к проблеме собственных значений стационарного уравнения Шредингера, имеющего в самом общем случае, комплексные добавки. Таким образом, на базе метода Хартри-Фока удалось отобрать реализуемые возбуждения по минимуму полной энергии системы и проследить за изменениями ее спектральных характеристик, обусловленными орбитальными переходами электронов. Стоит отметить, что данная методика учитывает ширину атомных уровней, что позволяет оценить время жизни возбуждений.

С использованием предложенного метода были рассчитаны спектральные характеристики атомов и малых кластеров бериллия [7-9], магния [10], кальция [11], лития [12], а также была показана принципиальная возможность формирования метастабильных возбужденных состояний, оценено время жизни этих состояний [13]. Предсказанная в этих статьях принципиальная возможность образования димера бериллия не только на расстояниях между атомами вблизи 8 боровских радиусов, но и вблизи 4 боровских радиусов нашла экспериментальное подтверждение в 2009 году [14].

Дальнейшее развитие предложенного метода привело к созданию оригинальной методики расчета электронной структуры кластера при его малом взаимодействие с окружающими кластерами в случае, когда пренебречь этим взаимодействием нельзя [15]. На примере бериллия было показано, что образование кристаллической решетки происходит через образование ряда метастабильных кластеров [16]. Также было проведено вычисление неравновесной функции распределения в рамках зонной теории [17], которое показало, что предложенная методика зонных вычислений, учитывающая только орбитальные возбуждения, позволяет в рамках единого подхода вычислить не только спектр электронов, но и неравновесную функцию распределения электронных возбуждений, следовательно, описать и кинетические свойства материала. На примере металлического лития [18] продемонстрировано хорошее согласие с данными работ других авторов.

Таким образом, в атомистическом моделировании электронных возбуждений многоэлектронных систем достигнут значительный успех. Предложенная методика описания электронных возбуждений позволяет не только описывать поведение реального вещества, но и моделировать свойства пока еще не синтезированного вещества.

Литература

1. J.J. Quinn, R.A. Ferrell. Electron Self-Energy Approach to Correlation in a Degenerate Electron Gas // Phys. Rev. 1958. 112, P.812-827.
2. R.H. Ritchie. Interaction of Charged Particles with a Degenerate Fermi-Dirac Electron Gas // Phys. Rev. 1959. 114. P. 644-654.
3. L. Hedin, S. Lundqvist. Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids// Solid State Physics, 1969. V.23.
4. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. 136. P. B864-B871.
5. А.М. Сарры, М.Ф. Сарры. К теории функционала плотности. // Физика твердого тела. 2012. 54. С. 1237-1243.
6. А.В. Попов. Решение спектральной задачи для электронов в атоме, учитывающей ширину энергетических уровней // Оптика и спектроскопия, 2002, Том 93, №1. С.5-7.
7. А.В. Попов. Поиск Ридберговской материи: бериллий // Физика плазмы, 2005, Том 31, №3. С.283-289.
8. A.V. Popov. Search of Rydberg Matter: Beryllium // Computational Materials Science. 2006. V. 36. P. 217-220.
9. А.В. Попов. Конденсат возбужденных состояний в бериллии // Физика твердого тела. 2008. Том 50. N8. С.1530-1534.
10. А.В. Попов. Конденсат возбужденных состояний в магнии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2005. Том 128. N2. С.227-232.
11. А.В. Попов. Конденсат возбужденных состояний в кальции // Физика плазмы. 2006. Том 32. N4. С.362-367.
12. А.В. Попов. Агрегация атомов лития // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, вып. 2. С. 29-35.
13. A.V. Popov. Search for Rydberg matter: Beryllium, magnesium and calcium // Czechoslovak Journal of Physics. 2006. V. 56, N2. P. B1294-B1299.
14. J.M. Merritt, V.E. Bondybey, M.C. Heaven. Beryllium Dimer—Caught in the Act of Bonding // Science. 2009. 324. P. 1548-1551.
15. А.В. Попов. Конденсация кластеров бериллия // Физика твердого тела. 2008. Том 50. N4. С.759-764.
16. А.В. Попов Моделирование электронных возбуждений на примере бериллия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. № 4/2. С. 576-580.
17. А.В. Попов. Вычисление неравновесной функции распределения в рамках зонной теории // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. С. 62-67.
18. А.В. Попов Применение несамосопряженных операторов для описания электронных возбуждений в металлическом литии // Кристаллография. 2015 - в печати.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ – МОНОХАЛЬКОГЕНИДЫ ЖЕЛЕЗА.

Русаков В. А., Волков М. П., Мелех Б. А-Т.

Россия, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, sevarus@mail.ru

В современной технике широко используются сверхпроводящие материалы. Сильные магнитные поля, созданные сверхпроводящими соленоидами, отклоняют ускоренные частицы в Большом адронном коллайдере, поддерживают в левитирующем состоянии поезда системы Маглев, используются в индуктивных накопителях энергии СПИН и в медицинских ЯМР-томографах. Уникальные измерительные приборы СКВИДы созданы на основе эффекта Джозефсона в сверхпроводниках. В то же время более широкое применение сверхпроводников тормозится необходимостью охлаждения до температур жидкого гелия, что требует использования сложных и дорогих криогенных систем.

После открытия в 1986 году сверхпроводимости сложных купратов с критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние T_c, достижимыми с использованием жидкого азота – высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), появились надежды на создание технических устройств с ВТСП материалами. За прошедшие годы мировым научным сообществом была проделана большая работа по исследованию ВТСП материалов и по созданию технических изделий из этих материалов. Сложность создания проводов, кабелей или покрытий из ВТСП материалов связана с многоэлементностью их состава (4, 5 и более элементов в химической формуле), сложностью структуры и ее сильной анизотропией, зависимостью свойств от небольших изменений состава (особенно по содержанию кислород) и с другими факторами.

Первые промышленные кабели (кабели первого поколения) изготавливались из купратов висмутовой группы (Bi-Sr-Ca-Cu-O), содержали 5 и более элементов и состояли, как правило, из одной или нескольких жил сверхпроводника в серебряной матрице. Кабели первого поколения не позволяли получать сильные магнитные поля при температурах жидкого азота и использовались в составе магнитных систем гелиевого уровня температур.

Дальнейший прогресс в области создания ВТСП кабелей был связан с использованием материалов иттриевой системы (Y-Ba-Cu-O). Кабели на основе этого материала (кабели второго поколения) обладали улучшенными характеристиками при температурах жидкого азота, но их изготовление представляет собой сложный технологический процесс, основанный на напылении многослойных пленочных покрытий на гибких подложках для обеспечения эпитаксиального ориентированного роста ВТСП слоя. Сложность технологического процесса затрудняет получение кабелей большой длины, необходимых для создания сверхпроводящих соленоидов. В связи с этим для строящегося во Франции экспериментального термоядерного реактора ИТЭР будут использованы сверхпроводящие соленоиды из традиционных низкотемпературных сверхпроводников NbTi и Nb_3Sn.

В 2008 году сверхпроводящие свойства были обнаружены у пниктидов и халькогенидов железа. Несмотря на относительно невысокие температуры сверхпроводящего перехода, эти соединения также были отнесены к группе высокотемпературных сверхпроводников, и во всем мире началось и продолжается по сей день масштабное исследование этого нового семейства сверхпроводников.

Особый интерес для возможного создания кабелей третьего поколения на основе материалов этого семейства вызывают монохалькогениды железа, прежде всего, из-за отсутствия в их составе ядовитых веществ (мышьяка). Монохалькогениды железа с общей формулой $Fe(Se_{1-x}Te_x)$ имеют в объёмном состоянии критические температуры до 14 К (при x~0.5), что существенно меньше температуры жидкого азота (~77К) и вызывает сомнение в принадлежности этого материала к группе высокотемпературных

сверхпроводников. Однако имеется целый ряд экспериментальных свидетельств того, что можно существенно увеличить T_c монохалькогенидов железа при соответствующем выборе состава и условий получения. Назовем некоторые из них: увеличение критической температуры наблюдается при приложении всестороннего сжатия, при замещении части железа на щелочные металлы, при напылении тонких пленок. Появились сообщения о регистрации $T_c > 100K$ для наноразмерных пленок FeSe на подложках $SrTiO_3$, а это уже существенно выше температуры жидкого азота.

Перспективность исследования монохалькогенидов железа с целью их технического использования связана со следующими факторами:

- монохалькогениды содержат малое количество элементов (по сравнению с ВТСП купратами) и имеют простую структуру с небольшой анизотропией,
- имеется экспериментально подтвержденная возможность существенного повышения критической температуры до температур жидкого азота,
- монохалькогениды обладают чрезвычайно высокими критическими магнитными полями. Так, например, соединение FeSe с критической температурой всего в 8К имеет при температуре жидкого гелия (4.2 К) критическое магнитное поле H_{c2}, которое вдвое превышает критическое магнитное поле технического низкотемпературного сверхпроводника Nb_3Sn с Tc=18K.

Особый интерес вызывает возможность получения сверхпроводящих покрытий из монохалькогенидов железа прямо на поверхности железных длинномерных изделий (полос, лент, проводов). Эта возможность подкреплена работами нашей группы из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Нами было показано, что монохалькогениды железа с хорошими сверхпроводящими свойствами могут быть получены методом плавления и отжига (а не только методом твердофазной диффузии) и что существенный избыток железа в исходном составе (а именно такой избыток будет наблюдаться при образовании покрытий прямо на железных изделиях) не приводит к деградации сверхпроводящий свойств материала. Также было показано, что легирование монохалькогенидов элементами IV группы может приводить к образованию мелких включений второй фазы, которые могут быт эффективными центрами пиннинга и увеличивать критические токи сверхпроводящих покрытий.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AgI В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ.

Саламатов М.С.[1], Петров А.В.[1], Иванов – Шиц А.К.[2], Мурин И.В.[1], Готлиб И.Ю.[1]

Россия, [1]Санкт-Петербургский государственный университет, [2]Институт кристаллографии им.А.В. Шубникова РАН РФ, salamatov.marat@bk.ru

Новый класс композиционных материалов на основе внедрённых в углеродные нанотрубки твёрдых электролитов занимает всё большее внимание в перспективных теоретических и экспериментальных исследованиях и нанотехнологиях. Переход от изучения физико-химических свойств объёмных материалов к наноразмерным системам позволяет получить новые, заранее заданные свойства, например, формирование ионопроводящих одномерных каналов.

Изучение таких принципиально новых композиционных наноматериалов на основе твердых электролитов и углеродных нанотрубок в большой степени способствует разработке новых функциональных устройств ионики твердого тела. Исследование

взаимовлияния электронной структуры углеродной нанотрубки и характеристик ионного связывания во внедренной неорганической наноразмерной фазе также объединяет в себе фундаментальную составляющую (в частности, изучение особенностей совместного ионно-электронного транспорта) и прикладные аспекты связанные, с созданием новых электродных материалов).

В данной работе продолжены теоретические исследования композиционных материалов на основе AgI и углеродных нанотрубок (AgI@SWNT). Расчёты проводились в системе, состоящей из углеродной нанотрубки (12,12), заполненной ионами серебра и йода, а также нанокластерами Si_3O_6. Заряды на атомах были рассчитаны методом DFT с функционалом PBE, которые затем были использованы в потенциале межатомного взаимодействия UniversalForceField. Динамические и структурные свойства моделировались методом молекулярной динамики в модуле Forcite программного пакета MaterialsStudio.

Показано, что при добавлении в модельную систему AgI@SWNT кластеров Si_3O_6 меняется как коэффициент диффузии ионов серебра, так и морфология твердого электролита внутри нанотрубки. Была изучена зависимость диффузии ионов от двух видов нанокластеров Si_3O_6 – линейной и плоской. Показана возможность контролировать подвижность ионов внутри углеродной нанотрубки путём введения в неё наночастиц Si_3O_6

Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (http://cc.spbu.ru).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖАРОСТОЙКОМ ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ 45Х26Н33С2Б2 В ИСХОДНОМ ЛИТОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ.

Святышева Е.В., Петров С.Н., Михайлов М.С., Пташник А.В., Васильева Е.А.

Россия, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Svyatyscheva.Ek@yandex.ru

В современной промышленности одними из наиболее сложных являются условия работы конструкций из жаростойких материалов при высоких температурах установок нефтехимического производства. Следствием таких жестких условий является нестабильность структуры и механических свойств жаропрочных сплавов. Преждевременный выход из строя элементов радиантной части змеевиковых систем (труб и фасонных отливок), вызваны рядом причин, важнейшими из которых является недостаточный уровень жаропрочности, плохая свариваемость и низкая стойкость против науглероживания и газовой коррозии [1, 2].Для повышения эффективности производства за счет более глубокой переработки сырья, требует увеличения температуры в зоне реакции. Таким образом, рабочая температура повышается до 1150 °С.

Также установлено, что разрушение материалов происходит вследствие деградации их свойств из-за структурных изменений, возникающих при воздействии температурно-силовых факторов во время эксплуатации, т.е. вследствие структурной нестабильности материалов. Это коснулось всех применяющихся в настоящее время штатных конструкционных материалов – как отечественных, так и материалов зарубежного производства. Однако, именно характер и кинетика структурных изменений определяют работоспособность металлических материалов при длительной высокотемпературной эксплуатации.

Поэтому изучение изменения структуры жаропрочных сплавов при температурах

эксплуатации является актуальной задачей, решение которой позволит определить пути увеличения срока службы изготавливаемых из них высокотемпературных установок.

В работах, выполненных ранее в «Прометее» [3, 4], было показано, что предварительная термообработка при температурах эксплуатации оказывает положительное влияние на длительную прочность, что, по-видимому, связано со стабилизацией литой структуры (гомогенизация, протекание реакций в дисперсной фазе).

В связи с этим представляет интерес более детальное исследование трансформации элементного и фазового состава дисперсных выделений при предварительной стабилизации, используя просвечивающую электронную микроскопию.

Целью работы является отработка методик пробоподготовки образцов жаропрочного сплава 45Х26Н33С2Б2 и обработки данных, получаемых на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с использованием энергодисперсионного рентгеновского детектора.

Для отработки методик использовался жаропрочный слав 45Х26Н33С2Б2 в исходно литом состоянии и после предварительной термообработки при Т=1150 °С выдержке 2 часа и охлаждением в воду. Для проведения электронномикроскопического анализа на ПЭМ необходимы образцы толщиной не более 150 нм. Так как толщина крупных карбидов превышает 100-150 нм, при различных стандартных видах утонения крупные карбиды выпадают из образца, либо обладают толщиной не пригодной для анализа. Поэтому в данной работе представлен метод ионного препарирования с использованием растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа Quanta 200 3DFEG. Проведенный далее анализ структур, был выполнен на образцах изготовленных описанным методом. Вид микрообразца представлен на рисунке 1.

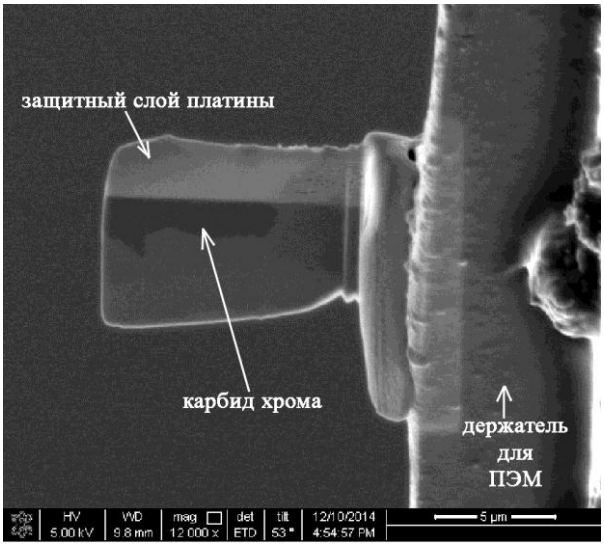


Рис. 1. Микрообразец полученный методом ионного препарирования.

Представленные в работе изображения структур и электронограмм, были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEITecnaiG^2 30 S-TWIN. Элементный анализ проводился с использованием энергодисперсионного рентгеновского детектора EDAX. Идентификация фаз производилась с помощью программы REFLEX методом одиночных рефлексов, разработанным в ЦНИИ КМ «Прометей»[5].

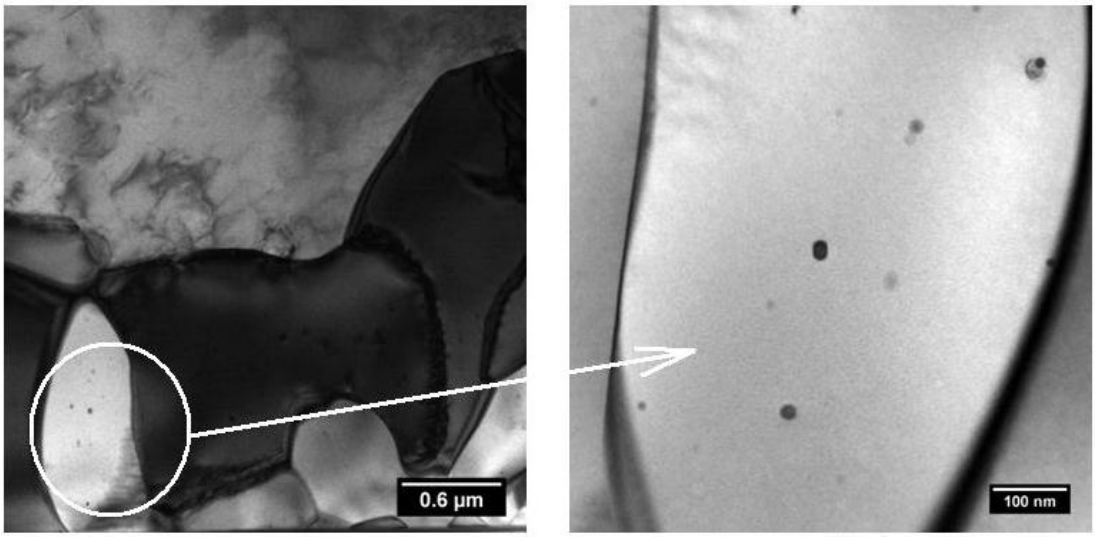


Рис. 2. Сплав 45Х26Н33С2Б2 после предварительной термообработки при Т=1150 °С выдержке 2 часа с охлаждением в воду; - светлопольные изображения дисперсных частиц карбида N_2C внутри фрагмента крупного карбида хрома $Cr_{23}C_6$ при разном увеличении.

В работе показана эффективность методик пробоподготовки сфокусированным ионным пучком, в сочетании с методом одиночных рефлексов для исследования морфологии, фазового и элементного состава крупных дисперсных выделений в жаропрочном жаростойком сплаве 45Х26Н33С2Б2.

Полученные данные указали на неравновесность исходного литого состояния, т.к. в стуктуре присутствуют неравновестные для данного сплава [6] карбиды Cr_7C_3 и Nb_2C. После предварительной термообработки при Т=1150 °С выдержке 2 часа с охлаждением в воду установлено, что внутри крупных включений карбидов $Cr_{23}C_6$ формируются карбиды Nb_2C размером 20-30 нм (Рис. 2). Так же экспериментально подтверждено превращение карбида Cr_7C_3 в карбид $Cr_{23}C_6$.

Литература

1. Wahab A.A. Three – dimensional analysis of creep void formation in steam – methane reformer tubes// University of Canterbury. – 2007. –169 p
2. Орыщенко А.С. Разработка жаростойких сплавов для элементов конструкций радиантной части змеевиков высокотемпературных установок нефтесинтеза / А.С. Орыщенко // Вопросы материаловедения. – 2006. – № 1 (45). – С. 147-159.
3. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45Х26Н33С2Б2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1: Литое состояние // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». – 2012. – № 1 (142). – С. 155-163.
4. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45Х26Н33С2Б2 при температурах эксплуатации. Сообщение 2: Влияние высокотемпературной выдержки // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». – 2012. – № 2-1 (147). – С. 217-228.
5. Рыбин В.В., Рубцов А.С., Нестерова Е.В. Метод одиночных рефлексов (ОР) и его применение для электронномикроскопического анализа дисперсных фаз. //«Заводская лаборатория» №5, 1982г, с. 21-16.
6. Душин Ю.А., Орыщенко А.С., Уткин Ю.А., Красильников А.З., Петров С.Н. Прогнозирование фазового состава жаропрочного сплава 45Х26Н33С2Б2 в процессе стабилизации.// Вопросы материаловедения. – 2013. – № 1 (73). – С. 58-71.

МЕТАЛЛОПРОДУКЦИЯ ИЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ, СЕЙСМОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ АРКТИЧЕСКИХ И ШЕЛЬФОВЫХ ПРОЕКТОВ

Симбухов И.А.

Россия, АО «Объединенная металлургическая компания», Fighter_83@mail.ru

Актуальность работы.

Одной из устойчивых тенденций последнего времени является возрастающее значение природного газа в мировом энергобалансе.

Согласно прогнозам Международного энергетического агентства (МЭА), спрос на газ до 2035 года ежегодно в Китае будет расти на 7%, в Индии – на 4,7%, а в целом в Азиатском регионе – на 4,5% в год. МЭА прогнозирует, что спрос на газ в целом на мировом рынке в ближайшие 20 лет будет расти минимум на 1,8% ежегодно. «Глобально роль газа будет увеличиваться, и в долгосрочной перспективе доля газа в мировом энергобалансе приблизится и, возможно, даже превысит долю нефти и угля». К 2030 году прогнозируется увеличение спроса на природный газ более чем на 60%.

Для восполнения растущих потребностей, запасов, поддержания необходимого уровня добычи углеводородов, нефтегазовые компании будут вынуждены осваивать не только новые технологии, но и новые территории и в первую очередь северные районы Восточной Сибири, арктический континентальный шельф,что потребует создание новых газодобывающих центров.

В связи с созданием новых газодобывающих провинций на полуострове Ямал, шельфе арктических морей, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке планируется сооружение мощных газотранспортных систем повышенной производительности с использованием перспективных видов высокопрочных труб.

С целью повышения производительности нефтегазовых трубопроводов существуют тенденции к повышению рабочего давления прокачиваемого газа и/или увеличению диаметра магистральных трубопроводов. Это, в свою очередь, делает необходимым применение более высокопрочных марок сталей во избежание использования больших толщин стенок, которые понадобятся в противном случае.

В настоящее время для строительства магистральных трубопроводов, прокладываемых на территории России и стран СНГ, преимущественно применяют трубы категории прочности К60 (Х70, $\sigma_в \geq$ 590 Н/мм^2, $\sigma_т \geq$ 480 Н/мм^2), К65 (Х80, $\sigma_в \geq$ 625 Н/мм^2, $\sigma_т \geq$ 555 Н/мм^2). Рост рабочего давления газа свыше 100, 120 атм. в трубопроводах в случае использования сталей К60(Х70), К65(Х80) приводит к увеличению их металлоемкости и удельных затрат.

Применение особо высокопрочных сталей категории прочности Х120 (К90) ($\sigma_{0,2} \geq$ 830 МПа, $\sigma_{вmin}$= 915 МПа) позволяет увеличить давление подачи газа в трубопроводе (снижение затрат на прокачку газа), а так же снизить требуемое количество стали за счёт уменьшения толщины стенки и диаметра трубы (снижение стоимости материала).

Согласно оценкам экономической эффективности применение труб Х120 может дать экономию инвестиций в объеме 15-20 % по сравнению с Х80 и 30-40%, если сравнивать с Х70 (К60). Использование сталей Х120 создает потенциал (возможность) для снижения общей стоимости проекта протяженных магистральных трубопроводов на 10-15%.

Переход от сталей категорий прочности К65 (Х80) к сталям категорий прочности Х120 (К90) требует пересмотра металловедческий принципов их легирования, микролегирования и новых технологических решений.

В связи с чем, исследование, разработка и производство высокопрочных сталей категории прочности Х100-Х120 является актуальным и перспективным направлением развития трубной отрасли России и стран СНГ. Разработка технологий получения высококачественной продукции позволит снизить металлоемкость и повысить надежность

строящихся отечественных магистральных газо- и нефтепроводов, что внесет существенный вклад в развитие машиностроения, металлургической и нефтегазовой промышленности.

Научная новизна.

Впервые в отечественной практике исследованы и разработаны особо высокопрочные, сейсмостойкие стали нового поколения категории прочности Х120 (К90) для труб большого диаметра и металлоконструкций. Применение труб из разработанных отечественных сталей категории Х120 (К90) позволяет увеличить производительность магистральных газопроводов, повысить рабочее давление прокачиваемого газа выше 100-120 атм., снизить металлоемкость протяженных трубопроводов на 20-40%, прокладывать трубопроводы в сейсмоопасных регионах, зонах активных тектонических разломов (АТР). Применение листового проката из данных сталей способствует снижению веса металлоконструкций на 10-20%, уменьшению сроков возведения, затрат на монтаж, транспортировку, что актуально при строительстве инфраструктурных арктических объектов (заводов СПГ, терминалов, портов и т.д.), буровых платформ в особо сложных климатических районах.

Впервые в России разработаны и исследованы новые высокопрочные, хладостойкие стали Х120 (К90), разработана концепция легирования сталей, определено влияние химического состава, элементов, микродобавок бора, технологии производства на свойства и микроструктуру сталей. С учетом анализа Японской технологии (HOP-процесс) разработан и опробован новый отечественный способ производства высокопрочных сталей Х120 с повышенной деформационной способностью, предусматривающий индукционный нагрев сталей Х120 с бором. Произведены в экспериментальном комплексе ФГУП «ЦНИИчермет им. Бардина» опытные партии высокопрочного проката из сталей Х120 с повышенной хладостойкостью, сейсмостойкостью, удовлетворяющие требованиям международных стандартов ISO 3183:2007, API 5L.

Значимость для Арктических проектов.

Повышение безопасности эксплуатируемых объектов в Арктических регионах, в частности шельфовых проектов. Импортозамещение зарубежных труб, например, японской трубной продукции (с повышенным равномерным удлинением) применяемой в проекте «Сахалин-2», а так же листового проката, блоков металлоконструкций из высокопрочных импортных марок сталей (аналогов Weldox, Hardox, Raex, Domex и т.д). Энергоэффективность эксплуатируемых объектов, создание новых более легких конструкций, оборудования позволяющего экономить энергию, затраты на эксплуатацию. Применение высокопрочных, хладостойких сталей Х120 (К90) способствует снижению сроков монтажных работ в сложных климатических условиях Арктики, облегчается транспортировка.

Экономический эффект.

По экономическим оценкам ExxonMobil замена стали категории прочности Х70 на высокопрочную сталь Х120 обеспечивает снижение массы труб, что с учетом разницы цен на материал в 30-40% оценивается приблизительно в 7-10% экономии. Эффект, достигаемый от снижения стоимости материалов, транспортных и операционных расходов, сокращения сроков строительства и других преимуществ применения сталей групп прочности Х120, оценивается в 5-15% от стоимости трубопровода. Кроме этого, экономия достигается при сварке более тонкого материала (3%), а расходы по транспортировке материалов до места строительства снижаются пропорционально массе. При равном наружном диаметре проходное сечение более тонкостенных высокопрочных труб увеличивается, а энергетические затраты и интенсивность падения давления уменьшается, что эквивалентно в целом 105 % снижения затрат на транспортировку.

На примере действующего магистрального газопровода «Бованенково - Ухта» протяженностью первой нитки 1240 км экономический эффект от применения труб Х120 относительно труб К60-К65 (Х70-Х80) ориентировочно составит 30-31 млрд. руб. или 900-

920 млн. $ (долл. США). Дополнительным положительным моментов является импортозамещение Японской трубной продукции с повышенной деформационной способностью прокладываемой в сейсмоактивных регионах.

Если оценивать экономический эффект от применения высокопрочных сталей Х120 при строительстве металлоконструкций, то на примере 1000 тонного моста экономия оценочно составит до 300 тыс. $.

Основное содержание работы.

Во введениираскрыта актуальность работы, обоснована цель и основные задачи, определены объект и предмет исследований, сформулированы научная новизна работы и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен научный обзор, в котором рассмотрены основные действующие и перспективные требования, предъявляемые к высокопрочным сталям для труб магистральных газопроводов. Дан анализ тенденций развития высокопрочных низколегированных сталей и областей применения. Рассмотрены современные металловедческие представления о высокопрочных сталях для электросварных труб большого и среднего диаметра, металлоконструкций, структурных механизмах упрочнения, способах их производства.

В второй главе приведены результаты влияния химического состава, микролегирования и технологии производства на механические свойства и микроструктуру высокопрочных, хладостойких сталей Х120.

В третей главе приведены исследования кинетики фазовых превращений переохлажденного аустенита сталей нового поколения категории прочности Х120 с помощью экспериментальной установки (дилатометра «BAHR-805», Германия).

В четвертой главе показаны результаты производства опытных партий проката из сталей Х120 в экспериментальном комплексе ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина». Полученные результаты удовлетворяют требованиям международных стандартов ISO 3183:2007, API 5L для высокопрочных труб. Изучено влияние режимов контролируемой прокатки и ускоренного охлаждения (УО) на механические свойства и формирование микроструктуры стали Х120 (К90) рекомендованных химических составов путем моделирования и прокатки на стане ДУО300. Исследовано влияние индукционного нагрева (отпуска) в потоке прокатного стана после УО на деформационную способность (сейсмостойкость) и микроструктуру. Исследовано морфологическое строение, микроструктура и влияние её на свойства, способы управления структурой и свойствами сталей нового поколения категории Х120.

В пятой главе рассмотрены вопросы свариваемости проката из сталей категории прочности Х120 с бором и без бора экспериментальных плавок.

КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА БАЗЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ, ОСАЖДЕННЫХ В МАТРИЦУ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Стельмашук Т.А., Горислов Г.Г., Левин О.В.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет Институт химии,
stelmt@gmail.com

Реакция электровосстановления кислорода является основным катодным процессом, протекающим в большинстве типов топливных элементов (ТЭ). Протекание этой реакции сопровождается существенными кинетическими ограничениями, и для обеспечения эффективного функционирования топливных элементов требуется наличие катализатора.

Основой большинства применяемых в настоящий момент катализаторов этой

реакции являются металлы платиновой группы. Однако, наличие дорогостоящих благородных металлов в катализаторе, приводит к увеличению общей стоимости энергии, производимой ТЭ, что, в результате, препятствует их успешному коммерческому использованию. Поэтому одной из важнейших современных задач в области электрохимических источников тока является снижение содержания благородных металлов в катализаторах за счёт их частичной или даже полной замены оксидами переходных металлов. Следует отметить, что к оксидам, входящим в состав катализаторов, предъявляются особые требования: они должны быть максимально дисперсными, иметь хороший контакт с поверхностью компонентов электрода топливного элемента, а в случае смешанных катализаторов компоненты должны быть максимально равномерно перемешаны друг с другом.

В данной работе предлагается новый метод синтеза нанодисперсных платиновых покрытий, модифицированных гидроксидом никеля, синтезированных из полимерных прекурсоров. Такая модификация позволяет получить катализаторы, обладающие большей эффективностью, по сравнению с поликристаллической или нанодисперсной платиной. За основу предложенного метода взят темплатный синтез платиновых частиц, в котором в качестве темплата выступает полимерная плёнка комплекса никеля с основаниями Шиффа. Данный полимерный слой имеет естественную пористую структуру, что позволяет провести электроосаждение платины в его порах. После этого полимерная пленка удаляется методом щелочного окислительного гидролиза, который сопровождается частичным переосаждением никеля на поверхность платиновых частиц в виде гидроксида.

Синтез проводится в две стадии: на первой потенциостатически осаждают тонкую плёнку poly-[Ni(Salen)] из 0,001 М раствора мономера, затем в поры полимера и на его поверхность электроосаждают платину из водного раствора K_2PtCl_6. Согласно полученным данным, электросаждение платины на электроде, покрытом слоем такого полимера, происходит в сквозных порах полимерной матрицы, в результате образуется ансамбль наночастиц мелкодисперсной платины, проявляющей высокую каталитическую активность (рис. 1).

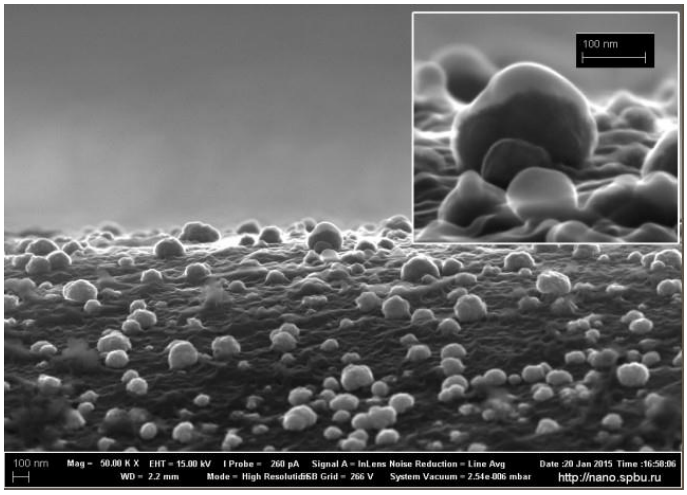


Рис. 1. Электронографическое изображения композитной пленки poly-[Ni(SalEn)]/Pt, на врезке изображение в высоком разрешении.

После этого плёнку поместили в раствор щёлочи и циклировали в широком диапазоне потенциалов. При этом органическая часть лиганда разрушается, уходя в раствор, а на поверхности электрода остаются частицы платины, окружённые $Ni(OH)_2$ (рис.2), что подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

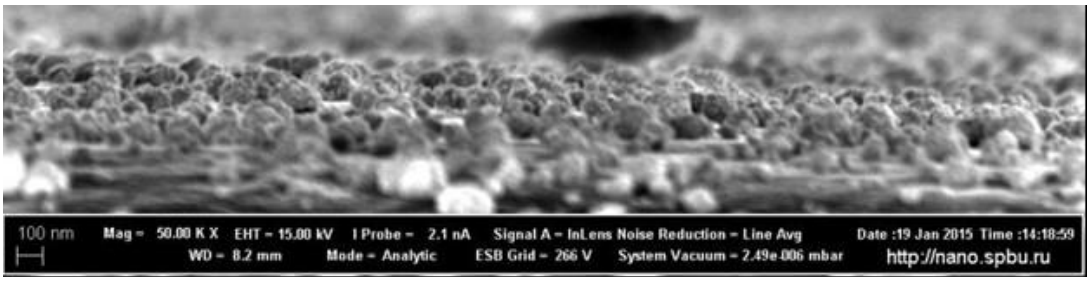


Рис. 2. Электронографические изображения поверхности модифицированного электрода композитных плёнки poly-[Ni(SalEn)]/Pt, вид сбоку под углом 85˚.

Изучение каталитической активности материала проводилось на вращающемся дисковом электроде методом циклической вольтамперометрии. poly-[Ni(SalEn)]/Pt сравнивали с чистой Pt в аналогичных условиях и при одинаковых скоростях вращения дискового электрода.

Если сравнить каталитическую активность чистой платины на электроде без вращения с poly-[Ni(SalEn)]/Pt до и после щелочного окислительного гидролиза с уходом органического лиганда в раствор, мы можем видеть, что каталитическая активность poly-[Ni(SalEn)]/Pt лучше после разрушения плёнки полимера. Такой смешанный катализатор гидролиза оказался по характеристикам лучше, чем чистая платина, поскольку пик восстановления кислорода на циклической вольтамперограмме для него смещён в более положительную область потенциалов. Это связано с тем, что гидроксид никеля улучшает адсорбцию кислорода на поверхности электрода (рис.3).

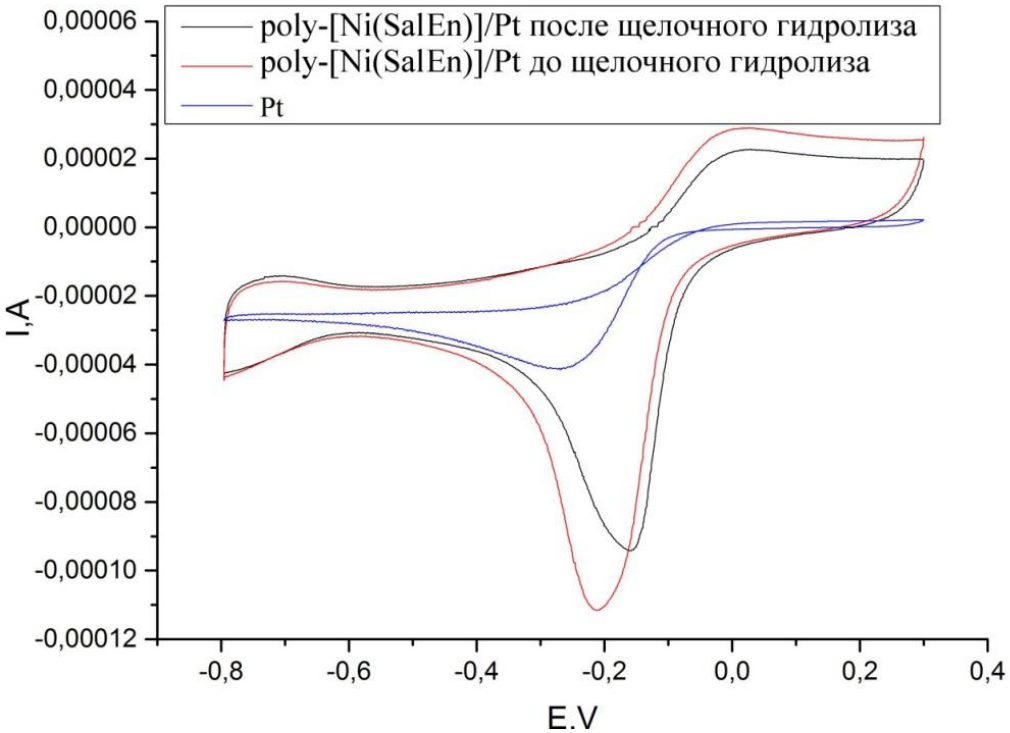


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма poly-[Ni(SalEn)]/Pt до и после разрушения, сравнение с чистой Pt.

На рисунке 3 красный график — полимерная плёнка poly-[Ni(SalEn)]/Pt до щелочного окислительного гидролиза; чёрный график — эта же полимерная плёнка после щелочного гидролиза; синий график — чистая платина, осаждённая из водного раствора K_2PtCl_6 на вращающийся дисковый электрод.

Аналогичная ситуация наблюдается и при вращении дискового электрода, когда оказывается, что смешанный катализатор обладает большей эффективностью, чем чистая платина. Данный эффект представлен на рисунке 4 на примере скорости вращения в 1000 об/мин.

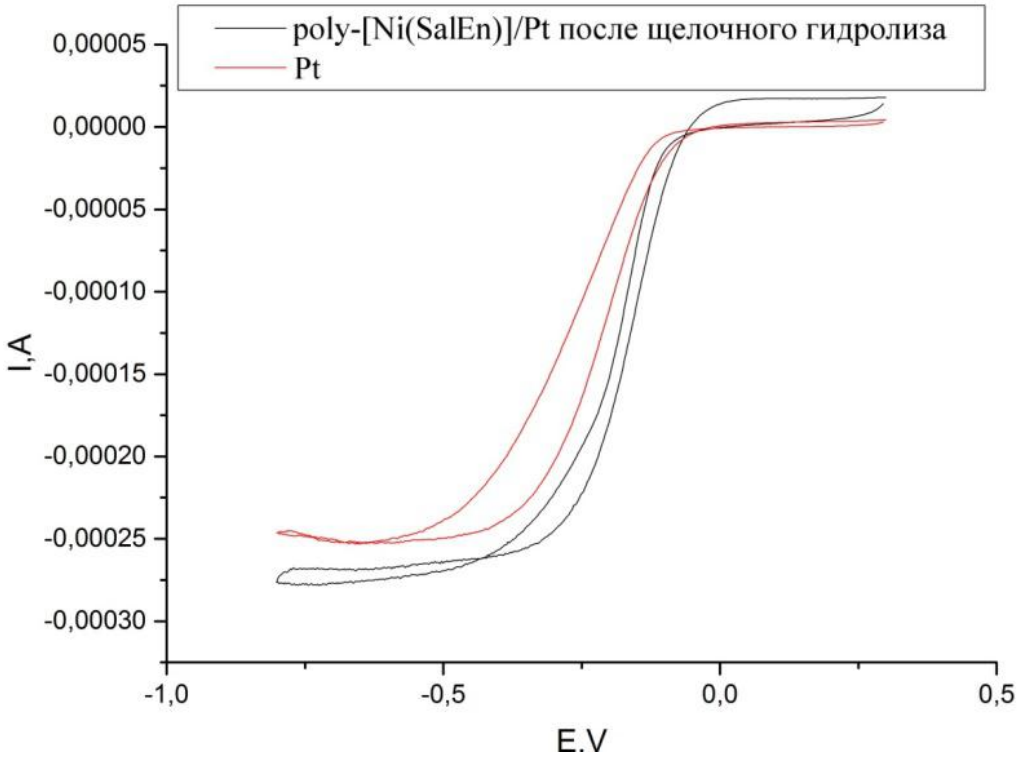


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма poly-[Ni(SalEn)]/Pt после щелочного гидролиза и сравнение с чистой Pt при скорости вращения дискового электрода 1000 об/мин.

Таким образом, в данной работе были синтезированы нанодисперсные платиновые покрытия, модифицированные гидроксидом никеля. Данные покрытия были синтезированны из полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа. В результате исследований было доказано присутствие на поверхности электрода ансамбля из частиц платины и гидроксида никеля. А также было показано, что подобный смешанный катализатор обладает большей эффективностью, чем поликристаллическая или нанодисперсная платина.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 14-29-04057

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Санкт-Петербургского государственного университета:

Магнитно-резонансные методы исследования

Методы анализа состава вещества

Физические методы исследования поверхности

ПРОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И КИНЕТИКА ВОДОРОДА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ

Сурова Л.С., Выводцева А.В., Шеляпина М.Г., Чижик В.И.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра Ядерно-физических методов исследования, lyudok-sur@yandex.ru

В последнее время значительно возрос интерес к сплавам на основе переходных металлов Ti-V-Cr в связи с перспективами их использования в качестве материалов для хранения водорода. Наиболее информативный метод изучения подвижности водорода в гидридах сплавов металлов – ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Целью данной работы является исследование мобильности водорода в гидридах бинарных (Ti-V) и тройных (Ti-V-Cr) сплавов различного состава методом ЯМР. Были проведены измерения и анализ температурных зависимостей времён релаксации протонов, а также впервые были получены величины коэффициента диффузии водорода в этих системах. На основе полученных результатов были посчитаны величины энергии активации движения водорода в исследуемых соединениях.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОДЕНСАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Шмигель А.В., Тихонов П.А, Арсентьев М.Ю.

Россия, г. Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
shmigelav@mail.com

В настоящее время потребность в конденсаторах чрезвычайно высока — доля всех производимых устройств, приходящаяся на емкостные элементы, составляет 25%. Причем, как известно, существующие типы конденсаторов (керамические, ионисторы, оксидно-полупроводниковые) не могут заменить друг друга из-за различия в емкости, электрической прочности диэлектрика, температурной стабильности, а также тангенса угла диэлектрических потерь.

Главное достоинство ионисторов (суперконденсаторов) это - на несколько порядков большая емкость, чем у любых других классов конденсаторов.[1] Суперконденсаторы по диапазонам реализации удельной энергии и удельной мощности занимают промежуточное положение между химическими источниками тока и электролитическими конденсаторами, но в отличие от химических источников тока имеют более широкий температурный диапазон эксплуатации (сохраняют работоспособность при отрицательных температурах) и большое количество циклов в режиме "зарядка - разрядка". Широкого распространения суперконденсаторы пока не получили, потому что дорого стоят — из-за отсутствия массового производства.[2] Критическим фактором стоимости суперконденсатора является стоимость электродного материала и электролита. Стоимость исходных материалов составляет 50-60% общей стоимости. Очень дорого стоят электроды из углерода с особыми свойствами, не менее дорогостоящи суперконденсаторы с органическими электролитами. Однако, пытаясь сделать технологию производства конкурентоспособной по сравнению с соперничающими технологиями, крупнейшие производители работают над использованием альтернативных исходных материалов, которые стоят меньше, а энергии накапливают больше.[3]

Основная задача данной работы заключалась в получение наноразмерных металлсодержащих слоев.

Для электрохимического синтеза нанопокрытий мы использовали разные типы

анодов: пластины вольфрама, молибдена и пластины пеноникеля (PN). Катод - пеноникель. Все электроды одного размера S=6 $см^2$. Расстояние между электродами 20 мм. Электроды погружались в электрохимическую ячейку ($V_{эл.хим.яч.}$ =100 мл).

Полученные слои и наноматериал, исследовали с помощью электронно-зондового рентгено-спектрального анализа на приборе «Camebax» (РСА), электронного микроскопа и рентгено - дифракционного анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance «Bruker». Для расшифровки дифрактограмм использовали международной базы данных ICDD-2006. По данным рентгенографии (Cu_{α}- излучение), с учетом инструментального уширения, методом Дебая - Шеррера определяли средний размер кристаллитов.

Для получения покрытий были проведены три серии опытов. В первой серии опытов анод - вольфрам. Электролит- 0.2 М КОН. U=20 В, плотность тока 100-125 $мА/см^2$, t = 3 часа. С помощью РСА, показали, что синтезированный слой на пеноникеле-металлический вольфрам. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по дифрактограмме составляет 20 нм.

Во второй серии опытов анод – молибден. Электролит- 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_7$pH=7, U=5В, плотность тока 500 $мА/см^2$, t=2 часа. На рис.1. результат исследования образца пеноникеля с молибденовым синтезированным слоем методом РСА. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по дифрактограмме составляет 35 нм.

В третьей серии опытов методом катодного нанесение из водного раствора сульфата кобальта нанесли кобальт на пеноникель. Использовали нейтральный титановый электрод. Эксперимент провели пли следующих параметрах:U=5В, плотность тока 50 $мА/см^2$, t=2 часа. Из синтезированных электродов были собраны конденсаторы трех типов для проведения исследования их емкостных характеристик.

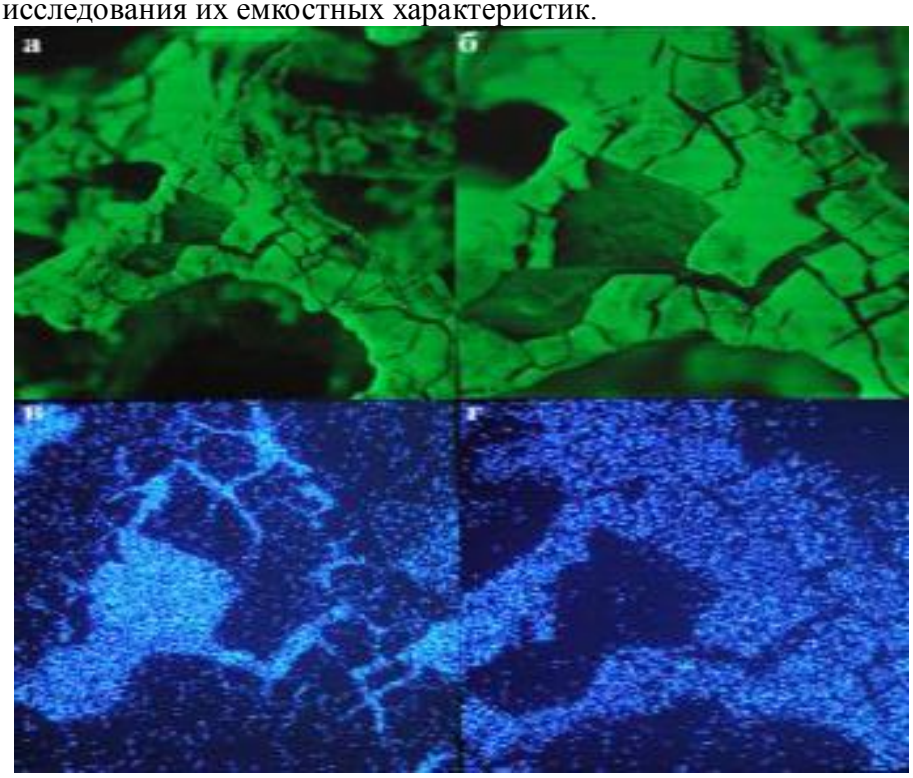


Рис. 1. Слой молибдена на пеноникеле: в электронных лучах а) увеличение 400;
б) увеличение 1000; в) в рентгеновских лучах Ni, увеличение 1000. г) в рентгеновских лучах Mo, увеличение 1000.

В качестве электролита конденсатора использовали 0,1 моль/л КОН. Измерение удельной емкости электродных материалов и сопротивлений были проведены на приборе импедансметр Z-2000 при комнатной температуре. Затем все электроды были окислены при Т = 500 $С^{\circ}$, t=3 ч для получения оксидного слоя соответствующих металлов. Далее мы снова провели измерения на приборе импедансметр Z-2000. (табл. 1).

Таблица 1. Измерение сопротивлений и емкостей образцов конденсаторов на приборе импедансметр Z-2000.

Электрод	R_7, Ом	C_7, мкФ	R_{1000} Ом	C_{1000}, мкФ	R_{el}, Ом	R_f+R_{el}, Ом	R_f, Ом	C_{dl}, мкФ
PN +W	5,76	2726	6,04	311,4	6,06	11,73	5,67	2726
PN +W после окисления	6,81	8554	5,21	429	2,92	7,73	4,81	8554
PN +Mo	2,48	1236	9,22	266	10,82	19,75	8,93	1236
PN +Mo после окисления	8,89	1697	7,103	177	11,99	18,61	6,625	1697
PN +Co	13,73	1699	14,8	290	7,51	21,95	14,44	1699
PN +Co после окисления	3,88	13066	2,32	569	2,5	4,55	2,05	13066

.

Наилучшие результаты были получены при исследование суперконденсатора, электроды которого синтезированы катодным нанесением кобальта на поверхность пеноникеля. Мы убедились, что оксидные покрытия обладают лучшими электродными свойствами, чем металлические. Для этого образца построили зависимость изменения тока внутри конденсатора от времени (рис.2.).

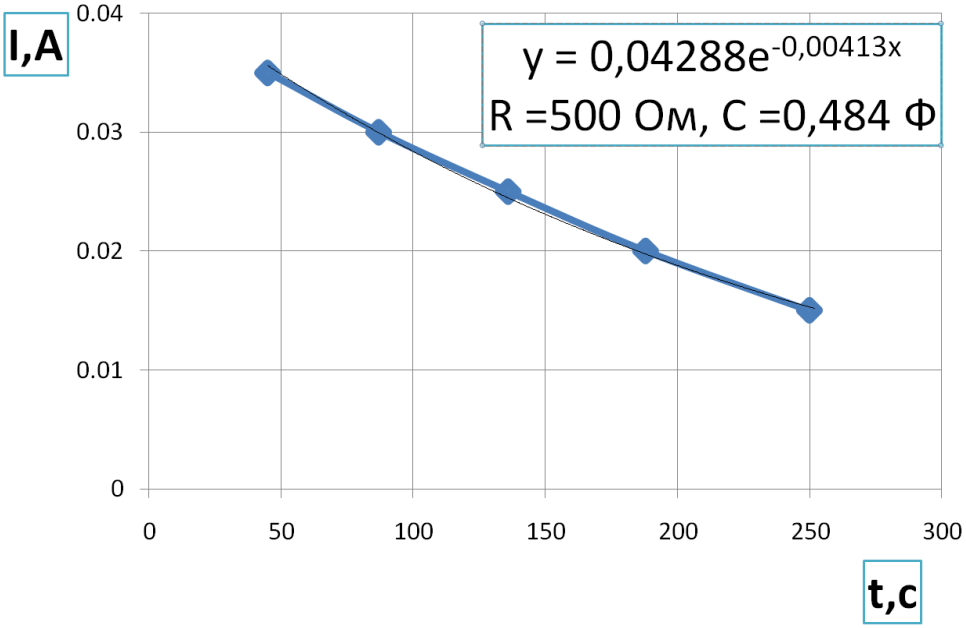


Рис. 2 .Разрядная кривая электродов с покрытием оксида кобальта в электролите на основе 0,1МКОН.

Образец на основе пеноникеля с покрытие оксида кобальта может быть рекомендован для применения в качестве активного материала электродов суперконденсатора. Наноразмерные оксиды переходных металлов с переменной валентностью перспективны в качестве электродных материалов суперконденсаторов. Данные материалы обеспечивают протекание окислительно-восстановительных процессов не только на границе электрод-электролит, как в случае суперконденсаторов с двойным электрическим слоем, но и в объеме материала — в тонком оксидном слое, примыкающем к границе электрод-электролит.

Коллектив авторов выражает благодарность за помощь в исследование емкостных свойств В.Н.Антипову и А.Д.Грозову.

Литература

1. Шилова О. А., Антипов В. Н., Тихонов П. А., Кручинина И. Ю., Арсентьев М. Ю., Панова Т. И., Морозова Л. В., Московская В. В., Калинина М. В., Цветкова И. Н. Керамические нанокомпозиты на основе оксидов переходных металлов для ионисторов // Физ. и хим. стекла. 2013.Т. 39. № 5. С. 803–815.
2. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao and J. Wu, Graphene/ Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Ele- ctrodes // Chemistry of Materials, Vol. 22. No 4. 2010. P. 1392-1401
3. М. Ю. Арсентьев, М.В. Калинина, Т.Л.Егорова, А.В. Шмигель Композиционные металлоксидные электроды для суперконденсаторов с водным электролитом // Молодой ученый. 2014. №13. С. 14-17.

СЕКЦИЯ 4. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРАНСПОРТА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА

Беспрозванных Н.В.[1], Синельщикова О.Ю.[1], Петров С.А.[1], Кучаева С.К.[1], Власов Е.А.[2]

[1]Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
[2]Россия, Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (ТУ)
besprozvannykh.nv@gmail.com

Кристаллохимической особенностью фаз со структурой типа голландита является способность к изоморфным замещениям катионов в различных позициях кристаллической решетки, что определяет разнообразие их физических свойств. В зависимости от природы катионов, занимающих туннельные и октаэдрические позиции в кристаллической решетке голландитов, они обнаруживают суперионную проводимость [1], ведут себя как полупроводники, проявляют металлическую проводимость [2,3] или являются катализаторами окисления-восстановления различных газов [4,5].

Целью нашей работы являлись синтез и изучение физикохимических свойств фаз со структурой типа голландита в системах $K_2O – Ga_2O_3 – SnO_2$, $K_2O – In_2O_3 – Al_2O_3 – SnO_2$ и $K_2O – Me_2O_3 – TiO_2$ (Me = Fe, Cr, Ga).

Синтез материалов осуществляли с использованием исходных смесей, полученных двумя методами: 1) механическим измельчением оксидов и карбонатов; 2) золь-гель методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

При использовании механического диспергирования образцы, отвечающие концентрационной области существования голландитовых фаз, подвергались термообработке в две стадии: 950 °С и 1150-1200 °С. Однако, при необходимости выполняли дополнительный третий обжиг при 1300-1370 °С для полноты протекания реакции и исключения примесей. Длительность обжига составляла от 5 до 24 часов при каждой температуре.

Синтез материалов с использованием цитратно-нитратной золь-гель технологии подробно описан в [4]. При использовании данного метода в изучаемых станнатных системах образование голландита при сжигании геля не происходит. Для формирования однофазного продукта применялась дополнительная термообработка при 950 °С и 1100 °С, что на 100-200 °С ниже, чем при синтезе с применением механического перетирания. Кроме того, удалось значительно снизить необходимую длительность обжига с 24 до 5 часов. При синтезе золь-гель методом в титанатных системах с галлием и железом голландит кристаллизовался на стадии сжигания геля при 650 °С. В системе $K_2O – Cr_2O_3 – TiO_2$ порошок, полученный после сжигания геля, представлял собой сильно аморфизированный продукт и для формирования голландита потребовался дополнительный обжиг при 900 °С.

При синтезе станнатов состава $K_2Al_{2-x}In_xSn_6O_{16}$**x** варьировали от нуля до двух с интервалом 0.2. Однофазные образцы в этой системе были получены при концентрации In $0.6 \le \mathbf{x} \le 1.0$ с использованием смесей приготовленных механическим диспергированием, золь-гель методом были продублированы образцы при x=0.6 и 0.8. Однофазные образцы твердого раствора $K_2Ga_{2+x}Sn_{6-x}O_{16}$, в условиях нашего эксперимента, удалось получить только при x=0 и 0.2, используя золь-гель методику. Во всех других случаях в образцах помимо голландитовой фазы наблюдалось наличие примеси касситерита (SnO_2). При синтезе титанатов состава $K_2Me_{2+x}Ti_{6-0.75\cdot x}O_{16}$ (Me = Fe, Cr, Ga) **x** был равен 0, -0.25, 0.25. По результатам РФА во всех трёх системах образцы при x= 0.25 содержали примеси Fe_2TiO_5, Cr_2O_3 и $K_2Ti_6O_{13}$. Однофазные материалы удалось получить при **x** = 0 и – 0.25. Параметры элементарной ячейки голландитовых фаз, полученных золь-гель методом в исследованных системах, а также их электропроводность приведены в таблице 1. Образцы, синтезированные методом механического диспергирования, имели близкие

значения электропроводности.

До температуры 250 °С в станнатных голландитах, содержащих индий, наблюдается достаточно высокая проводимость (σ = 1.6 - 6.4×10^{-6} См/см), связанная с движением электронов. При повышении температуры она снижается, что связано с повышением ионной проводимости по калию. В интервале температур от 250 до 800 °С общая электропроводность полученных фаз ниже, чем у калиевых титанатов группы голландита.Из трёх титанатных голландитов наибольшей проводимостью обладает образец состава $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$, при 500 °С его удельная электропроводность была $\sigma= 4.9\times10^{-3}$ См/см, что выше на порядок по сравнению с изученным раннее $K_{1.7}Mg_{0.93}Ti_{7.11}O_{16}$ (при 500°С $\sigma = 6.3\times10^{-4}$См/см) [1].

Таблица 1. Состав и физикохимические характеристики сложных оксидов, полученных золь-гель методом

Химический состав по шихте	**Параметры элементарной ячейки,**			**Удельная электропроводность при 500 °С, См/см**
	a, Å	**c, Å**	**V, Å^3**	
$K_2Ga_2Sn_6O_{16}$	10.379(1)	3.130(1)	337.17(17)	0.79×10^{-5}
$K_{2.2}Ga_{2.2}Sn_{5.8}O_{16}$	10.396(2)	3.134(1)	338.73(15)	1.12×10^{-5}
$K_2In_{0.6}Al_{1.4}Sn_6O_{16}$	10.599(2)	3.189(1)	358.30(18)	4.25×10^{-5}
$K_2In_{0.8}Al_{1.2}Sn_6O_{16}$	10.594(2)	3.186(1)	357.56(15)	1.78×10^{-4}
$K_2Fe_2Ti_6O_{16}$	10.146(2)	2.973(1)	306.1(1)	7.08×10^{-5}
$K_2Cr_2Ti_6O_{16}$	10.102(2)	2.965(1)	301.5(1)	4.90×10^{-3}
$K_2Ga_2Ti_6O_{16}$	10.112(2)	2.963(1)	303.0(1)	0.36×10^{-5}

Каталитическая активность полученных материалов исследовалась в реакции окисления водорода (H_2). Как показали проведенные исследования (см. таблицу 2, рисунок), большинство синтезированных образцов проявляют себя как среднетемпературные катализаторы – реакция окисления водорода на них протекает в интервале температур от 80 до 175 °С. На голландите состава $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$ окисление водорода происходило при более высоких температурах.

Таблица 2. Результаты исследования каталитической активности синтезированных голландитовых фаз

Химический состав по шихте	**Температура достижения степени окисления H_2, °С**		**Удельная поверхность, $S_{уд}$, м^2/г**
	50%	**95%**	
механическое диспергирование			
$K_2In_{0.6}Al_{1.4}Sn_6O_{16}$	120	144	3
$K_2In_{0.8}Al_{1.2}Sn_6O_{16}$	104	152	2
$K_2Fe_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$	117	145	2
$K_2Fe_2Ti_6O_{16}$	118	160	3
золь-гель метод			
$K_2Fe_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$	98	130	12
$K_2Fe_2Ti_6O_{16}$	80	125	16
$K_2Cr_2Ti_6O_{16}$	377	420	9
$K_2Ga_2Ti_6O_{16}$	138	175	15

Как показали исследования, синтезированные материалы имели достаточно

развитую удельную поверхность, а наибольшую каталитическую активность проявил голландит, содержащий железо. На рисунке приведена температурная зависимость производительности в реакции каталитического окисления H_2 на образцах, синтезированных с применением механического диспергирования и золь-гель метода. Наилучшая каталитическая активность наблюдается в голландитах и материалах на основе голландитовых фаз, приготовленных золь-гель методом. Показано, что их производительность (образцы № 4,5,6) больше примерно в 5 раз по сравнению с № 1,2,3.

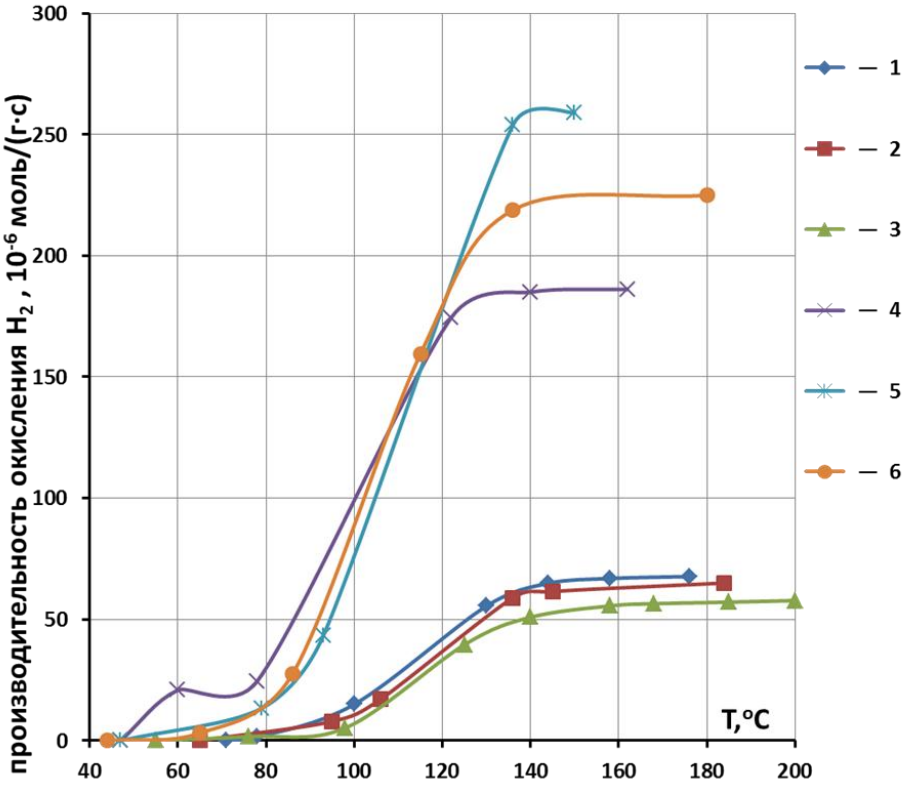


Рисунок. Температурная зависимость производительности в реакции каталитического окисления H_2 на образцах состава $K_2Fe_{2+x}Ti_{6-0.75\cdot x}O_{16}$, синтезированных с применением: механического диспергирования: **1** – x=0; **2** – x=- 0.25; **3** – x=0.25;

и золь-гель метода: **4**–x=0; **5**– x=- 0.25; **6**– x=0.25

Литература

1. Григорьева, Л.Ф.Некоторые кристаллохимические особенности голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах K_2O-MeO(Me_2O_3) –TiO_2 (Me= Mg^{2+}, Ga^{3+}, Zn^{2+}). Me'_2O-MgO-TiO_2 (M'=Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+) / Л.Ф. Григорьева, С.А. Петров, И.Ю. Сазеев, С.К. Филатов // Неорган. матер. – 1994. – Т. 30. – № 7. – С. 963-966.
2. Ramakrishnan, P.A. Electrical and magnetic properties of pure and Li interlocated $Bi_{1.7-x}Pb_xV_8O_{16}$ phases / P.A. Ramakrishnan, M. Sugantha, U.V. Varadaraju at all. // Mater. Letters.–1998. –V.36. –P.137-141.
3. Fournes, L. Preparation, properties and crystal structure of TlV_5S_8/ L.Fournes, M.Vlasse, M.Saux // Mater. Res. Bull. – 1977. – V.12. – № 1.– P.1-6.
4. Синельщикова, О.Ю. Золь-гельсинтезсложныхоксидовгруппыголландита-рамсделлита / О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, Н.В. Беспрозванных, С.К. Кучаева, Б.Н. Журавлев, Е.А. Власов // Физикаихимиястекла. Письмавжурнал.– 2012. – Т. 38.– № 6.– С. 894-898.
5. Watanabe, M. Catalytic property of the hollandite-type 1-D ion-conductors: Selective reduction of NO_x /M.Watanabe,T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura // Solid States Ionics.– 1995.– V 79.– P. 318.

НОВЫЕ СОСТАВЫ ОБМАЗОК ДЛЯ РАЗМЕРНОГО ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТИ

Георгиаду М. В., Алимов В. И.

Украина, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», geote@mail.ru, alim41@mail.ru

Размерное термическое, в том числе химико-термическое восстановление заключается в нагреве до температур, не превышающих температуру фазовой перекристаллизации, изделий повышенной точности, которые в процессе эксплуатации вышли за допустимые по размерам границы. В существующей производственной практике такие металлические изделия переделывают механическим путем в изделия с другими меньшими размерами либо отправляют в металлолом. Для ответственных деталей транспорта и дорогостоящего инструмента такой подход не оправдан, поэтому ведутся работы по разработке и усовершенствованию технологии восстановительной обработки.

Получены результаты размерного термического восстановления, позволяющие продлять средний суммарный срок службы быстрорежущего инструмента в 2 – 2,5 раза [1 - 3], при этом достигается увеличение радиальных размеров на 0,1 – 0,2 % по сравнению с исходными, уменьшенными после эксплуатации. Однако в случае более высокой степени износа требуется большее увеличение размеров, которое можно достигнуть совмещением воздействия температур и внедрения в тонкие поверхностные слои фаз с большим удельным объемом. Восстановление размеров изношенных изделий тепловым воздействием базируется на использовании накопленных при деформации эксплуатацией структурных изменений, связанных с тонкой кристаллической структурой и микроструктурой, и с напряженным состоянием. Кроме того, технология размерной восстановительной обработки не должна требовать значительного усложнения технологического цикла и капитальных затрат на переоборудование и наладку существующей материальной базы машиностроительных предприятий.

В процессе работы осесимметричного инструмента происходит его радиальный износ, при этом термическое и химико-термическое восстановление происходит похожим образом. В случае износа до размеров, меньше допустимых,т.е. тех, после которых при термическом восстановлении размеры входят в поле допуска [2], происходиткатастрофический износ и термическое восстановление не проводят [4, 5]; в остальных случаях применение термического восстановления оправдано.

Целью настоящей работы является разработка высокоэффективных составов для низкотемпературного размерного химико-термического восстановления изделий повышенной точности.

Материалами для исследований выступали быстрорежущие стали состава типа Р6М5 и конструкционная сталь типа 35ХГСА. Для термического восстановления отбирали группы сверл и детали транспорта в состоянии после износа при эксплуатации в условиях машиностроительных предприятий Донбасса. Инструмент и детали нагревали в камерной печи при температурах 500 - 650 °С с шагом 50 °С в течение 5 – 10 часов. Перед нагревом до температуры восстановления для его ускорения проводили окисление с одновременным просушиванием при температуре 140 °С в течение 30 – 40 минут в герметично закрытом тигле.

После восстановления измеряли размеры микрометром и оценивали увеличение размеров, а следовательно и степень восстановления. Для увеличения способности точных металлоизделий к термическому восстановлению были разработаны новые составы обмазок, в состав которых входят компоненты в соотношениях, представленных в таблице 1 [6, 7].

Прирост размеров после восстановительной обработки связан с увеличением удельного объема фаз в поверхностном слое. Результаты восстановления образцов из

стали 35ХГСА и натурных сверл из стали Р6М5 в разных смесях приведены на рис. 1, 2.

Таблица 1 – Состав обмазок для размерного химико-термического восстановления

Смесь	Компоненты смеси, %				
	Мочевина	Древесный уголь	Оксид алюминия (Al_2O_3)	Жидкое стекло	Углекислый барий ($BaCO_3$)
1	80	12	2,5	5,5	нет
2	93	нет	2	5	нет
3	54	30	5	5	6

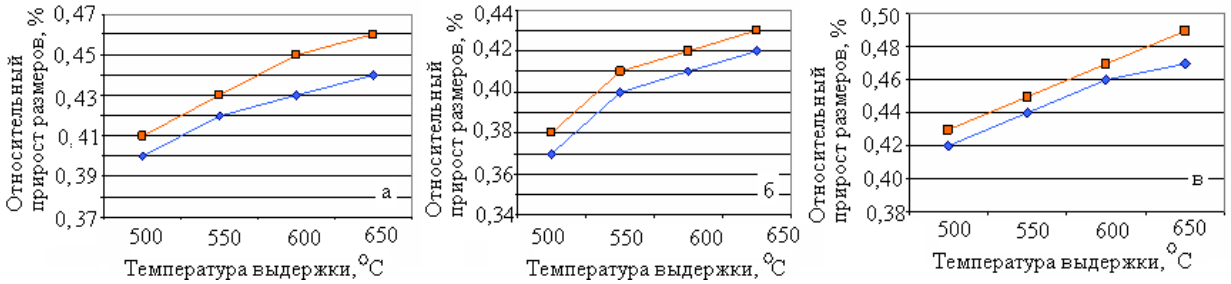


Рис. 1. Результаты химико-термического размерного восстановления образцов из стали 35ХГСА в обмазках состава: а) 1; б) 2; в) 3; при выдержке: 5 ч; - 10 ч.

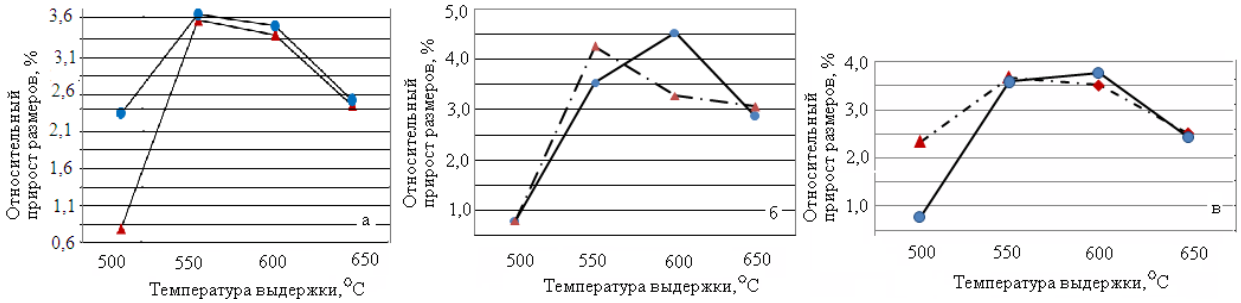


Рис. 2. Результаты химико-термического размерного восстановления сверл из стали Р6М5 в обмазках состава: а) 1; б) 2; в) 3; при выдержке: - 5 ч; - 10 ч.

Проанализировав зависимости размера образцов из стали 35ХГСА от продолжительности выдержки и температуры нагрева видим, что больший прирост размеров происходит при температуре 650 °С и выдержке 10 ч. Это объясняется тем, что при увеличении выдержки и температуры скорость диффузии увеличивается. Прирост размеров после размерного термического восстановления связан с увеличением удельного объема фаз в поверхностном слое. Во время увеличения глубины азотированного слоя изменение размеров образцов наблюдается в большей мере.

Сверла имеют большую способность к восстановлению размеров, т. к. сталь Р6М5, по сравнению со сталью 35ХГСА имеет больше фаз внедрения в ферритную матрицу, выше исходный уровень напряжений структурных, термических и связанных с формой изделия и условиями эксплуатации. Однако с увеличением температуры восстановления сталь 35ХГСА ведет себя более прогнозировано, в сравнении со сталью Р6М5, и рабочие размеры равномерно растут. Такое отличие может быть связано с релаксацией исходных напряжений и началом и развитием процессов отпуска в поверхностных слояхв стали Р6М5, имевших возможность получить в процессе эксплуатации вторичную закалку [8].

Полученный прирост размеров на образцах из стали 35ХГСА дает возможность прогнозировать прирост размеров на осесимметричных деталях шахтной гидравлики, например, на цилиндре (рис. 3).

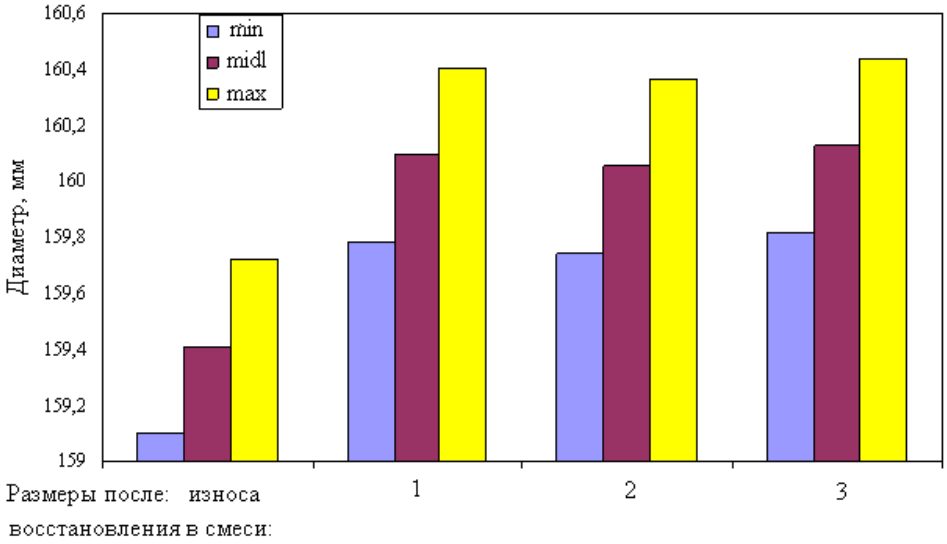


Рис. 3. Прогнозируемое изменение размеров детали цилиндр после химико-термического восстановления в обмазках из разработанных составов

Оптимальные режимы термического восстановления, позволяющие повысить работоспособность изделий повышенной точности, включают этапы эксплуатации до определенного уровня износа, и азотирования в разработанных обмазках.

Размерное термическое восстановление путем азотирования дает возможность восстановить размеры изношенных при эксплуатации изделий повышенной точности в интервале 4 – 5 % для сверл из стали Р6М5 и 0,37 - 0,48 % для деталей транспорта и тем самым продлить срок их эксплуатации, не изготавливая новые.

Литература.

1. АлімовВ. І. Відновленняінструментузішвидкорізальноїсталі / В. І. Алімов, М. Т. Єгоров, М. В. Афанасьєва // Зб. Матеріалів XI Міжнародної науково-технічної конференції. Запоріжжя, 2008. – С. 143 – 145.
2. Алимов В. И. Концептуальная оценка факторов размерного термического восстановления радиальных размеров стержневых осесимметричных изделий / В. И. Алимов, М. В.Гергиаду, А. Б. Белевцов // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства. – 2014 - № 4 (102). – С. 135 – 143.
3. AlimovV. I.Sizerestorationtoolbychemical-thermaltreatment. / V. I. Alimov, M. V. Georgiadoy, L. O. Zheltobruh // Сб. Материалов VI1 Международной конференции "Стратегия качества в промышленности и образовании". Варна, Болгария, 2011. – С. 52 – 55.
4. Алимов В. И. Размерное восстановление деталей гидравлики горного оборудования наращиванием изношенных слоев / В. И. Алимов, М. В. Георгиаду, А. И. Шевелев // Уголь Украины. – 2015. – № 3 - 4 (699 - 700). – С. 60 – 62.
5. Алимов В. И. Трансформация размерного состава карбидов при вторичном переделе быстрорежущего инструмента / В. И. Алимов, Ю. В. Лобкова, М. В. Георгиаду // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011 - № 12 (177). – С. 308 – 315.
6. Пат. 55083 Україна, МПК(2009), С23С 8/26. Спосіб відновлення робочих розмірів стрижневих виробів / Алімов В. І., Желтобрюх Л. О., Георгіаду М. В.; заявник і

патентовласник Алімов В. І.; заявл. 19. 04. 2010, № u201004515, опубл. 25.07.2011, Бюл. № 14. – 4 с.
7. Пат. 61491 Україна, МПК(2009), C23C 8/26. Спосіб відновлення розмірів інструменту та деталей машин / Алімов В. І., Шевелєв О. І., Желтобрюх Л. О., Георгіаду М. В.; заявник і патентовласник Алімов В. І.; заявл. 30. 11. 2010, № u201014347, опубл. 25.07.2011, Бюл. № 14. – 4 с.
8. Баранов А. А. Фазовые превращения и термо-циклирование металлов /А. А. Баранов. 1974 – 232 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИХ МОДИФИКАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

Горбунов Ф.К.[1,3], Полубояров В.А.[1,2], Белозерцева Н.А.[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»,
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20
[3]Новосибирский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»
Россия, 630099, Новосибирск, ул. Красный проспект, 35
f1123723@yandex.ru

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ2938.2014.3).

Многофазные композиты полимеров с наноструктурами органических, неорганических и полимерных добавок сейчас привлекают пристальное внимание фундаментальных ученых и практиков, прежде всего, в связи с тем, что новые материалы по сравнению с обычными композитами полимеров обладают улучшенными физико-механическими, термическими, барьерными, электрическими, оптическими и другими специальными свойствами, могут обладать повышенной химической стойкостью, что делает их новым, коммерчески интересным классом инженерных пластмасс. В последнее десятилетие очень активно развивается именно прикладное направление технологии получения нанокомпозитов различных полимеров, содержащих различные добавки с размерами частиц 1-100 нм.

В настоящей работе представлены результаты по изменению физико-механических свойств полимеров путем варьирования размеров зерен кристаллизации полимеров введением малых добавок веществ, частицы которых являются зародышами кристаллизации полимера. Меняя количество зародышей, можно менять размеры зерен полимера. Повышение прочности полимера достигается при измельчении зерна и описывается законом Холла-Петча [1, 2]: при уменьшении среднего размера зерна в 3-5 раз происходит увеличение твердости материала, при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна более чем в 10 раз – увеличение пластичности. Если в традиционной методике модифицирования полимеров частицы вводят в раствор или расплав материала, то в случае полиуретанов данный подход неприменим, так как большинство полиуретанов относятся к сшитым полимерам, которые не подвергаются растворению и плавлению без разложения, поэтому введение модификаторов в их структуру осуществляют на стадии синтеза полимера.

Композиционные материалы на основе пенополиуретанов

Пенополиуретаны (ППУ) относятся к термореактопластам или сшитым полимерам, поэтому модифицирование их в расплаве или растворе невозможно. Модифицирование ППУ проводили в процессе синтеза, когда исходные компоненты находились в жидком состоянии (рисунок 1). Наполнители вводили в изоцианат, так как он в своей структуре содержит реакционно-способную изоцианатную (~NCO) группу, по которой идет основная реакция синтеза, что способствует равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице.

На рисунке 2 представлены изменения физико-механических свойств модифицированных ППУ, в зависимости от концентрации и дисперсности наполнителя. Физико-механические показатели исходного (немодифицированного) ППУ следующие: плотность – 0,46 г/см^3, прочность на растяжение – 1,8 МПа, относительное удлинение – 250%, остаточное удлинение – 4,6%, истираемость – 0,71 мм^3/м.

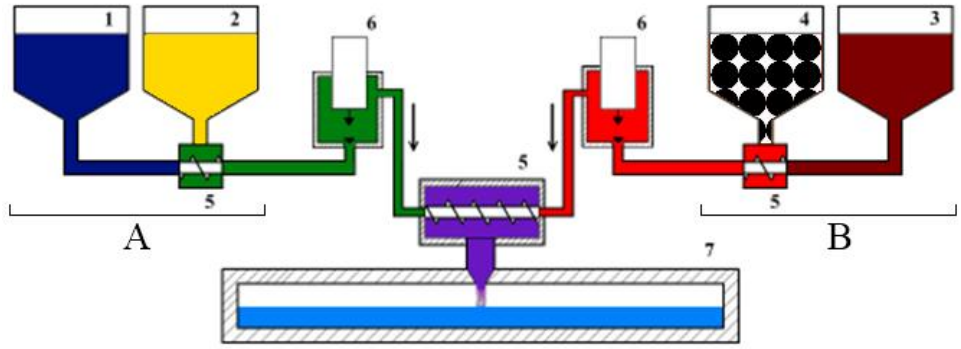
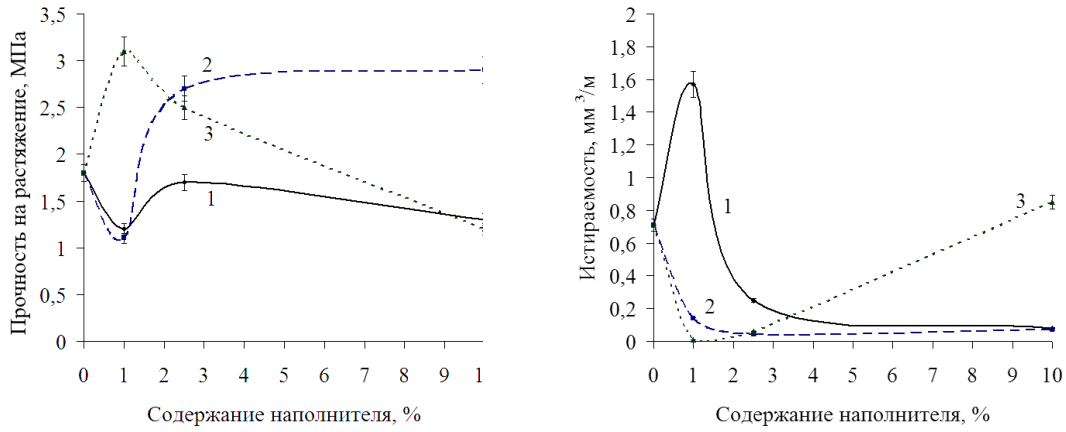


Рис. 1. Технологическая схема синтеза КМ на основе ППУ:

1 – полиол; 2 – сшиватель; 3 – изоцианат; 4 – наполнитель; 5 – смесительная камера; 6 – дозатор; 7 – герметичная форма



а г

Рис. 2. Зависимости физико-механических характеристик (а – прочность,

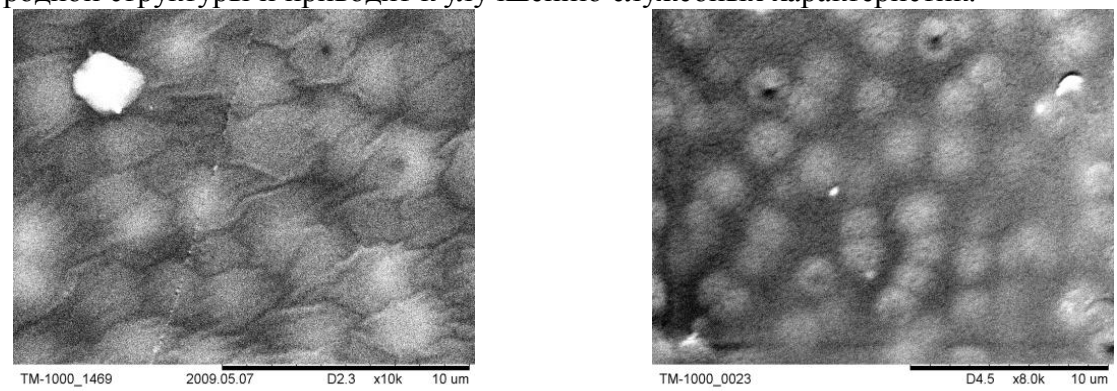
б – относительное удлинение, в – остаточное удлинение, г – истираемость) КМ на основе ППУ от степени наполнения корундом ($d_{ср}$ ~ 880, 75, 40 нм).

Из рисунка 2 видно, что введение в ППУ корунда ($d_{ср}$ ~ 40 нм) в количестве 1 масс. % приводит к увеличению прочности на растяжение более чем на 70% (рисунок 2, а, кривая 3), относительному удлинению на 14%, износостойкости примерно в 70 раз (рисунок 2, г, кривая 3), к снижению остаточного удлинения на растяжение на 13% относительно немодифицированного ППУ.

Композиционные материалы (КМ) на основе ППУ и корунда с $d_{ср}$~ 75 и 880 нм достигают похожих физико-механических показателей (рисунок 2, кривые 1, 2, соответственно) при содержании модификатора в количестве 2,5 масс. %.

Изменения таких немаловажных эксплуатационных характеристик КМ, как остаточное удлинение, истираемость (рисунок 2, г, кривая 3) в результате модифицирования ППУ корундом со средним размером частиц ~ 40 нм в количестве 1 масс. % коррелируют с другими физико-механическими показателями: плотностью, прочностью на растяжение и относительным удлинением.

Изменение физико-механических свойств КМ на основе ППУ обусловлено структурными изменениями полимера, происходящими в присутствии керамических наночастиц. Средний размер зерен полимера (ЗП) немодифицированного ППУ составляет ~ 3 мкм (рисунок 3, а). Введение корунда со средним размером ~ 40 нм в количестве 1 масс. % приводит к формированию ЗП правильной сферической формы и уменьшению их размера до ~ 2 мкм и менее (рисунок 3, б), что обеспечивает образование более однородной структуры и приводит к улучшению служебных характеристик.



а б

Рис.3. Микрофотографии ППУ: а – немодифицированный образец;
б – модифицированный корундом($d_{ср}$ ~ 40 нм, 1 масс. %)

Образование более однородной структуры полимеров можно объяснить тем, что высокодисперсные, нерастворимые в полимере вещества выступают в качестве искусственных зародышеобразователей (структурообразующих центров), при оптимальной концентрации которых происходит уменьшение размеров зерен полимера (рисунок 3, б) вследствие того, что большое количество зерен ограничивает рост друг друга (рисунок 4).

Если вводимые модификаторы равномерно распределены в массе полимера, и их частицы изолированы друг от друга, то одна частица будет являться одним структурообразующим центром. Но если модификатора в массе полимера содержится столько, что его частицы не могут быть равномерно распределены и изолированы друг от друга, то в результате высокой поверхностной энергии происходит их слипание с образованием агрегатов (рисунок 4, д). Агрегаты, также как и первичные частицы, стремятся изолированно распределяться в структуре полимера, но их размер существенно больше, а, следовательно, количество – меньше.

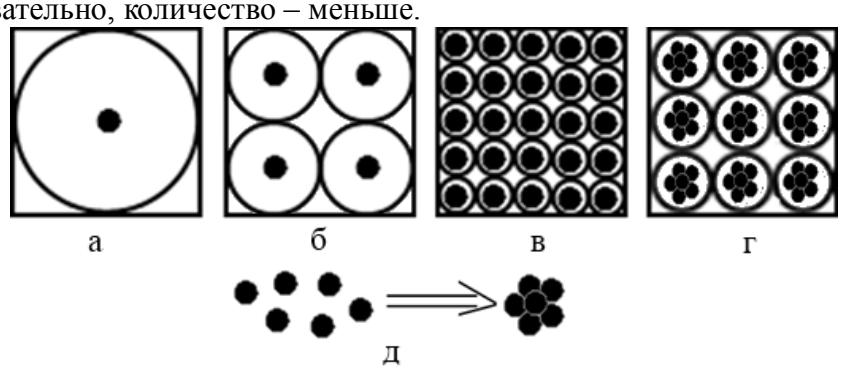


Рис. 4. Зависимость изменения размера ЗП от количества структурообразующих центров: а – один; б – два; в – равномерно распределены; г – агрегированные частицы; д – процесс агрегации частиц.

Таким образом введение керамических наночастиц корунда в оптимальном количестве в структуру композитов приводит к уменьшению среднего размера зерен полимеров более чем в два раза и, как следствие, к упрочнению материалов.

Литература

1. Hall, E. O. Deformation and ageing of mild steel / E. O. Hall // Proceedings of the Physical Society of London. – 1951. – ser. B. – V. 64.– № 1. – P. 747-753.
2. Petch, N. J. The cleavage strength of polycrystals / N. J. Petch // Journal Iron and Steel Institute. – 1953. – V. 174. – P. 25-28.

ИЗНОСОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТРАНСПОРТЕ

Ерошенко В.Д., Смирнова Н.В.

Россия, Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова, viktor.eroshenko.89@mail.ru

Несмотря на длительную историю и самое широкое распространение электротранспорта проблема эффективного съема электрического тока с контактного провода и передачи его токосъемным контактным щеткам в условиях интенсивного трения все еще остается актуальной. Токосъемный материал должен удовлетворять следующим требованиям: высокая электрическая проводимость, высокая механическая прочность, которая, однако, не вызывает повышенный износ медного провода при эксплуатации, стойкость к удару, дугостойкость и пр.

В качестве изделий электротехнического назначения наиболее широкое распространение получили композиционные материалы. Основное назначение электротехнических изделий - передача электрической энергии от контактного провода или контактного рельса к электрооборудованию движущегося или неподвижного электроподвижного состава через токоприёмник, обеспечивающий скользящий электрический контакт. Благодаря своим типологическим и электрическим свойствам композиционные материалы на основе графита являются наиболее перспективными в этом качестве. Такие композиционные материалы применяются как непосредственно для токосъема (контактные вставки для троллейбусов, трамваев, электропоездов, метро), так и принимающие косвенное участие, без которого не возможно движение (электрические щетки тяговых, асинхронных и маломощныхэлектродвигателей). Перечень возможного применения последних, электрических щеток, куда более широк, т.к. электрические двигатели используются во всех устройствах жизнедеятельности человека (в авиации, морском и космическом транспорте, сельскохозяйственной технике и даже в бытовых приборах и электроинструменте).В отличие от большинства других электрических контактов, графитовые щетки требуют более частой замены, поэтому увеличение срока износа щетки очень важно. Щетка изнашивается под влиянием механического износа в результате трения и электрической коррозии, из-за большого сопротивления на поверхности соприкосновения щетки и коллектора (искрение).

Наиболее сильно от качества электротехнических изделий зависит безопасность городского электротранспорта. Развитие электротранспорта обосновано ужесточением экологических требований к транспорту, его работоспособности и безопасности движения. А поскольку основной сферой деятельности городского электротранспорта является перевозка людей, то применяемые для токосъема материалы должны иметь повышенную надежность и экономическую обоснованность. Нарушение контакта при токосъёме приводит к возникновению бесконтактной электродуговой эрозии и интенсивному износу

контактного провода и контактных вставок токоприёмника; перегрузка контакта током в режиме движения приводит к возникновению контактной электровзрывной эрозии (искрению) и ускоренному изнашиванию вставок.

На российском и зарубежном рынке существует много различных видов токосъемных материалов и электрощеток, отличающихся по своим свойствам (твердость, электропроводность, плотность), размерам и материалам. Но оптимального отношения цена-качество не достигнуто ни у отечественных производителей, ни у мировых аналогов. Распространенные дешевые токосъемные материалы имеют небольшую стоимость, но и малый ресурс хода, что приводит к дополнительным затратам на ремонт, простой и может послужить причиной опасной ситуации. Поэтому актуальной задачей является получение износостойких композиционных материалов для электротранспорта с повышенными эксплуатационными характеристиками и обоснованной экономической эффективностью.

В настоящее время при производстве токосъемных материалов в качестве наполнителя используют искусственный графит [1], однако быстрое истирание при увеличении проходящего тока, появление дуги при плохих погодных условиях, быстрое окисление кислородом воздуха обуславливает потребность в разработке графитовых материалов с более высокими эксплуатационными свойствами.

Для решения этой задачи были разработаны новые углеграфитовые композиционные материалы на основе естественного графита КМ-ЕГ [1,2], а также материалы на основе искусственного графита, фенолоформальдегидной смолы и различных модифицирующих добавок КМ-ИГ [3].

Естественный графит (ЕГ) обладает идеальной гексагональной структурой и за счет этого высокими самосмазывающими свойствами [4]. Возможность образования вторичных структур на поверхности естественного графита (переходные карбидные соединения) объясняет стойкость к кислороду воздуха при трении и нагреве, что обуславливает высокие эксплуатационные характеристики изделий из ЕГ в экстремальных условиях: в вакууме при низком содержании влаги [5]. Механически активированный ЕГ обладает стойкостью к кислороду воздуха, а полученная на его основе композиционный материал повышенной электрической проводимостью. Впервые в качестве пластификатора нами был применен поливинилацетат (ПВА), что позволило получать композиционный материал с различной пористостью, окислительной стойкостью и низкой твердостью, а также позволило формировать изделия различной сложности и конструктивной формы без применения механической обработки. Кроме того, ПВА защищает от окисления микрочастицы меди, используемые в качестве наполнителя. Свойства композиционного материала зависят от содержания пластификатора. При увеличении количества добавленного пористость и удельная поверхность КМ-ЕГ возрастают, удельное электрическое сопротивление 9-14 мкОм·м. Исследование механических характеристик показало, что материал обладает низкой твердостью и следующими механическими показателями: предел прочности на сжатие 12 МПа, предел прочности на изгиб 10 Мпа, коэффициент трения 0,12 – 0,18. Стойкость материала к кислороду воздуха порядка 600 ^{o}C, на что сильно влияет большая пористость. Еще более высокими характеристиками обладает КМ-ЕГ, прошедший пироуплотнение. Удельное электрическое сопротивление снизилось до 6-8 мкОм·м, механические показатели увеличились до 20 МПа, повысилась стойкость к окислению увеличилась до 680 ^{o}C, при этом композиционный материал остался мягким и пластичным. Такие свойства композиционного материала на основе естественного графита и ПВА делают его весьма перспективным для применения в специальных условиях.

Вторая группа композиционных материалов – это материалы на основе традиционно используемого искусственного графита (ИГ), фенолоформальдегидной смолы (ФФС) и различных модифицирующих добавок (кокс, пек, Cu_2O) КМ-ИГ. В результате механической активации, «вбивания» компонентов ФФС и высокодисперсного Cu_2O, а также последующего химического взаимодействия оксида меди с гидроксильной группой

фенола при термообработке, была обеспечена более высокая степень сшивки связующего и увеличение плотности материала [6,7]. Упрочнение полимерного каркаса после процесса термообработки происходит одновременно с изменением дефектности (пористости) структуры композита, место которой занимает модифицирующая частица. Изменение структуры композита за счет введенных малых количеств добавок приводит к резкому увеличению механических, электрических, трибологических свойств и стойкости к окислению кислородом воздуха. Особенно перспективным в этом отношении является композиционный материал, модифицированный пеком. Олигомерные циклические соединениями пека вступают в реакцию сшивки с ФФС, образуя полимерный каркас нового типа.

Механические свойства КМ-ИГ, в частности предел прочности на сжатие до 75 МПа, на изгиб до 35 Мпа, что в 1,5 – 2 раза превышают показатели материалов других производителей. Удельное электрическое сопротивление 9 – 11 мкОм·м, что в 1,5 – 3 ниже, чем у обожженных и до 10 раз ниже у «зеленых» коммерческих материалов. Материалы устойчивы к окислению в потоке кислорода воздуха вплоть до 650 – 700 ^{o}C. Трибологические исследования показали низкий износ материала за счет быстрой приработки трущихся тел, коэффициент трения 0,08 - 0,16. Материалы имеют высокодисперсную структуру, стойки к сколам и пластической деформации, что положительно влияет при их эксплуатации на изношенных контактных сетях. Совокупность перечисленных свойств позволяет применять полученный материал в нагруженных системах, где необходимо пропускать токи высокой плотности. Низкое удельное электрическое сопротивление обеспечивает меньший нагрев токосъемной вставки, постоянство токосъема за счет отсутствия сколов и деформаций, а также низкий износ за счет трибологических свойств композиции. Варьируя количество добавленного пека можно получать композиции различной твердости и механической стойкости.

Ходовые испытания троллейбусных вставок на основе КМ-ИГ проводились в различных городах России и в разных климатических условия. Проведенные испытания показали, что эксплуатация токосъемных вставок на отрегулированной контактной сети достигает 4 – 5 смен или 1200 – 1300 км; на сильно изношенной контактной сети до 3 смен или 500 – 600 км; в зимнее время и обморожение срок службы составляет от 150 до 250 км. Особенно важным является предполагаемый экономический эффект: производство новых композиционных материалов может быть налажено на существующих производствах, без усложнения технологической линии и дорогостоящей модернизации, себестоимость получаемого изделия составляет 12 – 14 руб/штв зависимости от исходных материалов и технологических затрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К.-2013).

Литература

1. Патент РФ № 2014115552/02 от 17.04.2014.
2. Ерошенко В.Д., Хайдаров Б.Б. Применение поливинилацетата в качестве пластификатора графита при производстве изделий электротехнического назначения // Инженерный Вестник Дона, 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2340.
3. Ерошенко В.Д., Овчинников А.Н., Фокин В.П., Смирнова Н.В. Повышение износостойкости электротехнического углеграфитового материала путем модификации новолачного связующего // Инженерный Вестник Дона, 2015, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2802.
4. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979.
5. Гершман И. С., Буше Н. А. Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах // Трение и износ, т. 16. 1995. № 1. С. 61-70.

6. Самодурова Н.М., Барков Л.А., Джигун Н.С., Латфулина Ю.С. Физико-химические явления при приготовлении и уплотнении графитопластовых смесей // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2014. Т. 14. № 3. С. 62 – 70.
7. Юдина Т.Ф., Братков И.В., Смирнов Н. Н., Ершова Т.В., Бейлина Н. Ю. Влияние механохимической активации на состав поверхностных групп углеграфитовых материалов // Восьмая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: Углеродное общество. 2012. С. 74 – 75.

СОЗДАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ С РАБОЧИМ СЛОЕМ ИЗ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ

Ковалев В.В., Михеев Р.С., Коберник Н.В.
Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, кафедра «Технология сварки и диагностики», vvkovalev90@gmail.com

Одной из распространенных причин выхода из строя и необходимости последующего машин и транспортных средств является износ подвижных сопряжений вал-подшипник скольжения.

В настоящее время существуют потребности развития транспорта, связанные, с увеличением скоростей движения, повышением нагрузок и срока службы оборудования, а также необходимостью снижения энергетических затрат и улучшения экологии. Особое внимание при этом уделяется улучшению эксплуатационных характеристик узлов трения. Помимо конструкционных решений, эффект дают и новые материалы с улучшенными триботехническими характеристиками повышенной износостойкости и низким коэффициентом трения характеристиками и повышенной износостойкостью.

Антифрикционные сплавы должны обладать высокой теплопроводностью, хорошей прирабатываемостью к поверхности вала, малой склонностью к заеданию. В процессе эксплуатации эти сплавы должны обладать высокой износостойкостью, а также не вызывать сильного износа сопряженной детали – стального или чугунного вала. Низкий коэффициент трения материала обуславливает низкие потери мощности на трение и высокую износостойкость подшипникового узла. Высокая теплопроводность необходима материалу для интенсивного отвода тепла, которое выделяется в зоне трения при работе машины.

Металлические антифрикционные материалы предназначены для работы в режиме жидкостного трения, когда вал и подшипник разделены тончайшим слоем масляной пленки. Однако, в режиме пуска и остановки машины имеет место наблюдается режим граничной смазки. Кроме того разрушение масляной пленки возможно из-за перегрева подшипникового узла. Поведение материала в этот период работы зависит от его склонности к схватыванию.

Значительная часть подшипников скольжения применяется в виде вкладышей для шеек валов в двигателях различного назначения. Биметаллические вкладыши обычно состоят из стального основания и антифрикционного слоя. К группе антифрикционных сплавов относятся баббиты, бронзы, латуни, некоторые сплавы на основе алюминия. Выбор материала зависит от режима смазки и условий работы подшипника. В случае баббитов, бронз и латуней биметалл обычно получают литьём или прокаткой, при использовании алюминия – прокаткой или сваркой взрывом. Антифрикционные слои на основе меди выдерживают более высокие нагрузки, но склонны к интенсивной коррозии.По сравнению с баббитами более дешевые алюминиевые антифрикционные

сплавы отличаются меньшей плотностью, более высокой теплопроводностью и прочностью. Из-за хорошей теплопроводности граничный слой смазки на этих сплавах сохраняется при более высоких скоростях скольжения и при более высоких нагрузках, кроме того они обладают лучшей работоспособностью по сравнению с вкладышами подшипников на медной основе, при этом в 2,5–3 раза легче и в 3 раза дешевле. Алюминиевые сплавы легче выплавляются и обрабатываются механически. Замена бронзы на алюминий повышает также экологическую безопасность, поскольку процентное содержание свинца в сплаве уменьшается от 15–20% до 1–3%. [1]

Однако сплавы на алюминиевой основе демонстрируют меньшую задиростойкость при больших нагрузках по сравнению с материалами на медной основе.

Эта проблема может быть решена за счет использования для изготовления таких подшипников (в виде вкладышей или втулок) прочных и антифрикционных материалов, в том числе композиционных материалов (КМ), в которых искусственно объединены пластичная металлическая матрица и высокопрочные, теплоустойчивые наполнители. При таком сочетании фаз достигаются значительное повышение несущей способности материалов при сохранении низких значений коэффициентов трения.

Совместная работа разнородных компонентов дает эффект, равносильный созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из составляющих. Введение в алюминиевую матрицу армирующих SiC и TiC наполнителей существенно повышает прочность, вязкость разрушения и несущую способность материала при незначительном увеличении массы. Дисперсно-наполненные КМ на основе алюминиевых сплавов обладают наилучшим сочетанием механических и триботехнических свойств, что определяет успех их применения в промышленности, особенно в узлах трения. [2]

Результаты испытаний на сухое трение скольжения литых образцов КМ на основе сплавов АК12 и АК12М2МгН и слоев, наплавленных присадками близкими к этим КМ по составу приведены на рис. 1.

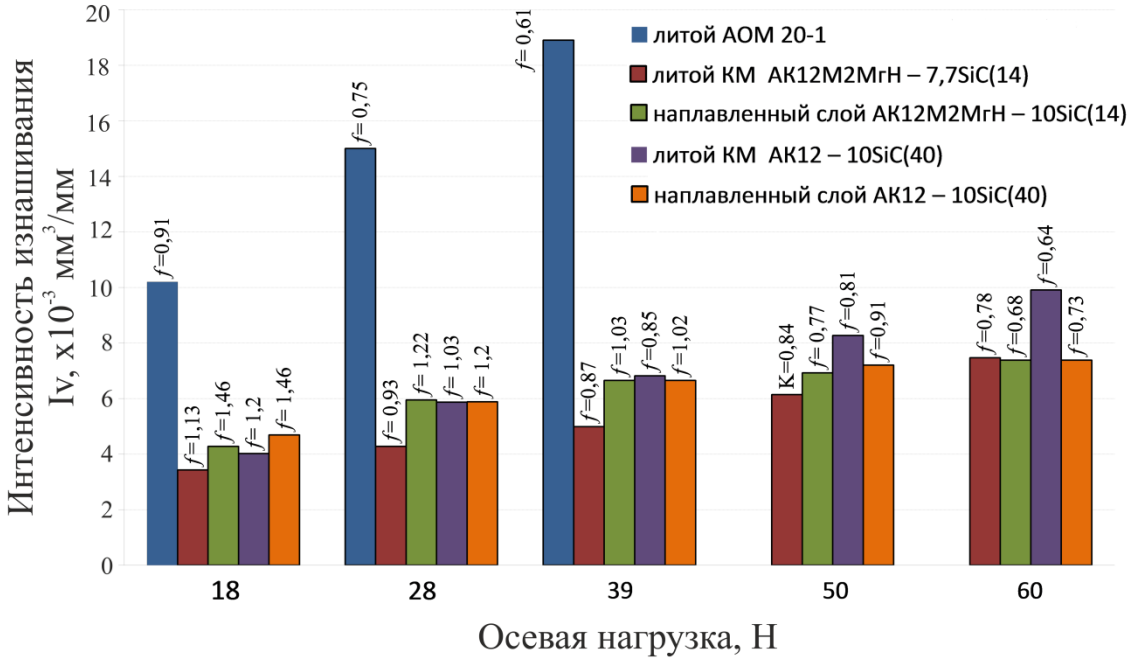


Рис. 1. Зависимость интенсивности изнашивания Iv и коэффициента трения *f* от нагрузки для образцов из литого АОМ 20-1 и композиционных материалов.

Видно, что дисперсно-наполненные КМ обладают значениями интенсивности изнашивания существенно меньшими в сравнении с широко распространенным антифрикционным сплавом марки АОМ 20-1. При нагрузках более 39 Н антифрикционный сплав АОМ20-1 переходит в задир.

При увеличении доли армирующей фазы в наплавленных слоях интенсивность изнашивания снижается. Особенно заметно это проявляется при нагрузках более 39 Н.

При малых осевых нагрузках коэффициенты трения наплавленных композиционных слоев незначительно отличаются от таковых литых КМ близкого состава. При больших нагрузках (50 и 60Н) коэффициенты трения наплавленных композиционных слоев становятся одинаковыми, что может быть связано с формированием устойчивого переходного слоя, или «третьего тела», близкого по составу и дисперсности. С увеличением осевой нагрузки наблюдается уменьшение коэффициента трения, характерное для стадии стабильного процесса трения.

Исходя из результатов испытаний на трение можно говорить о перспективности применения алюмоматричных КМ, армированных частицами карбидов, для создания поверхностных антифрикционных слоев биметаллических подшипников и вкладышей.

Однако, получение биметаллических конструкций из таких композиционных материалов методами прокатки или сварки взрывом, традиционно применяемыми для алюминиевых материалов, практически невозможно из-за малой пластичности КМ.

Поэтому для получения антифрикционных покрытий из таких материалов предлагается применять методы заливки и наплавки. Метод заливки имеет недостаток, который заключается в неравномерности распределения частиц в объеме антифрикционного слоя.

Несмотря на преимущества использования алюминиевых антифрикционных сплавов, различные теплофизические характеристики со сталью, наличие окисной пленки на поверхности алюминия, а также химическое взаимодействие этих металлов, приводящее к образованию интерметаллидных соединений по границе раздела, значительно осложняют получение сталеалюминиевых сварных соединений. Интерметаллидный слой образуется на границе между алюминием и сталью вследствие крайне низкой взаимной растворимости металлов. Наличие интерметаллидного слоя на границе соединения стали с алюминием отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах конструкции: уменьшается прочность и возникает охрупчивание соединения.

Согласно данным испытаний на статическое растяжение биметаллических сталеалюминиевых соединений, полученных методом сварки плавлением, увеличение толщины интерметаллидного слоя приводит к разупрочнению шва. Однако разрушение по основному металлу со стороны алюминия происходит при толщине интерметаллидной прослойки, не превышающей 10 мкм, что означает значение адгезионной прочности соединения выше 90 МПа. Адгезионная прочность между стальным основанием и алюминиевым антифрикционным слоем на уровне 80 МПа удовлетворяет условиям работы вкладышей подшипников скольжения. Следовательно, добившись ограничения роста интерметаллидной прослойки на границы соединения алюминиевого сплава с железом до 10 мкм, можно говорить об удовлетворительных прочностных свойствах биметаллической конструкции в условиях трения.

Проведенные исследования по дуговой наплавке плавящимся электродом материала, схожего по составу с матричным материалов КМ на стальную оцинкованную пластину и на биметалл полученный сваркой взрывом показали положительные результаты: толщина интерметаллидной прослойки7 мкм для наплавки на оцинкованную сталь и отсутствие изменений толщины интерметаллидной прослойки биметалла, полученного сваркой взрывом.Это свидетельствует о положительных прогнозируемых результатах на адгезионную прочность.

Литература

1. Горячева И. Г. Научное обоснование применения новых материалов в узлах трения, используемых на железнодорожном транспорте. Бюллетень ОУС ОАО «РЖД» №4, 2014. с. 1-10

2. Чернышова Т.А., Михеев Р.С. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники // Москва : Маска, 2013. - 356 с.

КРУПНОЗЕРНИСТАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Ларин С.В., Волгин И.В., Глова А.Д., Люлин С.В.

Россия, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,selarin@macro.ru

Термопластичные ароматические полиимиды представляют собой класс полимеров, обладающий высоким потенциалом использования в качестве связующих при разработке новых конструкционных полимерных композитов в автомобиле- и судостроении, авиационной и аэрокосмической промышленности [1, 2]. К основным преимуществам данного класса соединений, помимо их относительно невысокого удельного веса и хороших механических характеристик, относится их высокая термостойкость, которая, в сочетании с термопластичностью, позволяет использовать расплавную технологию [3] для создания композитов и нанокомпозитов на основе этих полимеров [4-6].

Эксплуатационные свойства композитных материалов в существенной мере зависят от взаимодействия между компонентами в области раздела фаз (интерфейса). Исследование структурных особенностей интерфейса является ключевым аспектом, необходимым для понимания физико-химических механизмов, определяющих конечные характеристики разрабатываемых композитных материалов. Компьютерное моделирование является одним из наиболее эффективных современных методов, используемых для этого [7, 8].

Современный уровень развития методов компьютерного моделирования и вычислительной техники позволяет достичь времен моделирования порядка нескольких микросекунд для систем, содержащих до 50 000 частиц (атомов). Как было показано в наших предыдущих работах [9, 10], моделирование на подобных временных масштабах является необходимым для уравновешивания полимерных систем. Более того, изучение процессов, связанных с масштабными структурными перестройками в полимерах (например, кристаллизации), требует моделирования на временах, близких к сотням микросекунд, что обусловлено длительностью этих процессов [11-13]. Таким образом, исследование свойств композитных материалов и установление их связи с химическим строением полимерной матрицы и частиц наполнителя, требует использования наиболее современных методов компьютерного моделирования, позволяющих исследовать процессы, протекающие в исследуемых системах, на временах более десятков микросекунд.

Одним из направлений, позволяющих преодолеть ограничения, накладываемые использованием атомистических моделей, является применение огрубленных (крупнозернистых) моделей, в которых каждая частица соответствует целой группе атомов. Использование таких моделей позволяет существенно расширить диапазоны размеров исследуемых систем и времен моделирования, доступных для изучения методами молекулярной динамики. В то же время одним из главных недостатков крупнозернистых моделей является потеря существенных деталей химического строения компонентов полимерного композита.

Для выполнения компьютерного моделирования с использованием крупнозернистых моделей требуется разработка процедуры преобразования конфигураций между различными уровнями представления, и разработка соответствующего силового поля, то есть набора потенциальных функций, описывающих взаимодействия между различными

типами частиц. В общем случае необходимо определить потенциалы для парных объемных взаимодействий между частицами различных типов, а также потенциалы, соответствующие ковалентным взаимодействиям между частицами: потенциалы связей, валентных углов и углов вращения.

Зачастую параметризация крупнозернистой модели производится таким образом, чтобы моделирование с использованием этой модели воспроизводило структурные характеристики исследуемых систем, например, парные функции распределения между отдельными типами частиц в крупнозернистом описании, а также распределения по величине длин связей, валентных углов и углов вращения. Для этого может использоваться подход, при котором результаты компьютерного моделирования исследуемой системы, полученные с использованием атомистической модели, используются для параметризации крупнозернистой модели той же системы.

В качестве исходных параметров для определения потенциальных функций взаимодействия частиц в крупнозернистой модели используются парные функции распределения между отдельными типами частиц, а также распределения по величине длин валентных связей, валентных и двугранных углов между связями. На основе этих распределений с использованием обратного преобразования Больцмана [14] и итеративной процедуры на его основе [15] могут быть получены искомые потенциальные функции.

В представленной работе с использованием описанного подхода была выполнена разработка крупнозернистой модели для двух полиимидов на основе 4,4'-*бис*-(4"-аминофенокси)дифенила (диамина BAPB) и двух типов диангидридов: 1,3-*бис*-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (диангидрида R) и 4,4'-оксидифталиевого ангидрида (ODPA). Структурные формулы полиимидов R-BAPB и ODPA-BAPB, а также схемы их преобразования в крупнозернистое представление приведены на рис. 1. Разработанная схема перевода реальных молекул в крупнозернистое представление, позволяет в полной мере учитывать изменения конформации цепей, связанные с наличием шарнирных эфирных групп.

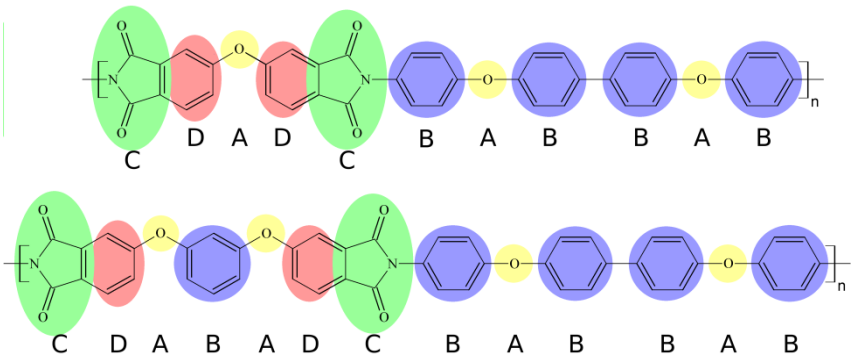


Рис. 1. Структурные формулы и схемы преобразования мономерных звеньев полиимидов ODPA-BAPB (вверху) и R-BAPB (внизу) из атомистического представления в крупнозернистое. Цветом обозначены крупнозернистые частицы различных типов. Типы частиц подписаны под формулами полимеров.

С использованием результатов атомистического моделирования [9, 10] были определены парные функции распределения между различными типами крупнозернистых частиц, а также распределения длин связей, величины валентных и двугранных углов вращения. Полученные распределения использовались для подбора соответствующих потенциальных функций с использованием процедуры итеративного обратного преобразования Больцмана, реализованного в программном пакете VOTCA [16] .

Подобранные потенциалы использовались для выполнения тестового моделирования полиимидов с использованием крупнозернистой модели. Сравнение структурных характеристик полиимидов (плотности и размеров цепей), определенных на основании

моделирования с использованием крупнозернистой и атомистической моделей (табл. 1) показало, что результаты, получаемые с использованием обеих моделей достаточно хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует об адекватности разработанной крупнозернистой модели. Однако, несколько меньшие значения рассчитанных величин, полученных для крупнозернистой модели, могут являться признаком переоценки вклада объемных взаимодействий в общую энергию системы, что требует оптимизации методики подбора параметров взаимодействия.

Таблица 1. – Плотность, расстояние между концами h и радиусы инерции R_g цепей полиимидов R-BAPB и ODPA-BAPB (степень полимеризации n = 8), определенные на основании компьютерного моделирования с использованием полноатомной и крупнозернистой моделей.

	Плотность, кг/м^3		h, нм		R_g, нм	
	R-BAPB	ODPA-BAPB	R-BAPB	ODPA-BAPB	R-BAPB	ODPA-BAPB
Полноатомная модель	1200,7	1171,9	9,25	10,8	3,72	4,1
Крупнозернистая модель	1138,6	1157,7	8,88	9,2	3,63	3,7

Сопоставление динамических характеристик цепей блочных полиимидов при моделировании с использованием обеих моделей проводилось путем сравнения среднеквадратичных смещений центров масс цепей. Было обнаружено, что коэффициент диффузии цепей полиимида в блоке при использовании крупнозернистого представления примерно в 20 раз превышает коэффициент диффузии при моделировании с использованием полноатомной модели. Таким образом, можно сделать вывод, что 1 мкс моделирования с использованием крупнозернистой модели в данном случае эквивалентна 20 мкс моделирования с использованием полноатомной модели. Такой масштаб времен уже позволяет выполнять исследование длительных процессов, связанных с крупномасштабными структурными изменениями, происходящими в полимерной матрице (например, процессов кристаллизации).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Договор № 14.Z50.31.0002) и Гранта Президента Российской Федерации (Договор № 14-W01.15.3792-МК).

Литература

1. Бессонов М.И., Коттон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Ghosh M. Polyimides: Fundamentals and Applications. London: CRC Press, 1996.
3. Gay D. Composite Materials: Design and Application. London: CRC Press, 2014.
4. Yudin V.E., Svetlichnyi V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 2157.
5. Xu H., Yang H., Tao L., Liu J., Fan L., Yang S. // High Perf. Polym. 2010. V. 22. P. 581.
6. Yudin V.E., Divoux G.M., Otaigbe J.U., Svetlichnyi V.M. // Polymer. 2005. V. 46. P. 10866.
7. Kenny J.M., Maffezzoli A., Nicolais L. // Compos. Sci.Tech. 1990. V. 38. P. 339.
8. Johnston K., Harmandaris V. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 5741.
9. Lyulin S.V., Gurtovenko A.A., Larin S.V., Nazarychev V.M., Lyulin A.V. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 6357.
10. Lyulin S.V., Larin S.V., Gurtovenko A.A., Nazarychev V.M., Falkovich S.G., Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Gofman I.V., Lyulin A. V. // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 1224.
11. Yamamoto T. // Polymer. 2009. V. 50. P. 1975.
12. Xy G., Zhuang Y., Xia R., Cheng J., Zhang Y. // Mat. Lett. 2012. V. 89. P. 272.
13. Waheed N., Ko M.J., Rutledge G.C. // Polymer. 2005. V. 46. P. 8689.

14. Tshöp W., Kremer K., Batoulis J., Burger T., Hanh O. // Acta Polymerica 1998. V. 49. P. 61.
15. Reith D., Pütz M., Müller-Plathe F. // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 1624.
16. Rühle V., Junghans C., Lukyanov A., Kremer K., Andrienko D. // J. Chem. Theor. Comp. 2009.V. 5. P. 3211.

АКУСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

[1]Макарова Д.Н., [1,2]Дембелова Т.С., [1]Цыренжапова А.Б., [1,2]БадмаевБ.Б., [1]Бадархаев Б.В.

Россия, [1]ИФМ СО РАН, [2]ФГБОУ ВПО Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,dagzama@mail.ru, tu_dembel@mail.ru, lmf@ipms.bscnet.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию высокоэффективных смазочных материалов с улучшенными свойствами посредством применения наноприсадок. Нанотрибологические исследования, проведенные отечественными и зарубежными исследователями, показали, что введение в смазочную среду наноразмерных частиц SiO_2, FeO, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O позволяет улучшить антифрикционные и противоизносные свойства трибосопряжений опорных узлов механизмов и машин[1-4].

В связи с этим представляется актуальным исследование физико-механических свойств коллоидных суспензий наночастиц. В работе использован акустический резонансный метод, адаптированный для исследования вязкоупругих свойств коллоидных суспензий и эмульсий наночастиц [5]. Метод заключается в следующем: пьезокварцевый резонатор с основной резонансной частотой 73 кГц совершает тангенциальные колебания. Один конец резонатора контактирует с исследуемым объектом, накрытым твердой накладкой из плавленого кварца. При этом в жидкости устанавливаются стоячие сдвиговые волны. В экспериментах применяется пьезокварцевый кристалл Х-18,5° среза, который обладает коэффициентом Пуассона равным нулю, толщина жидкой прослойки намного меньше длины сдвиговой волны $H<<\lambda$.. По изменению акустических параметров системы пьезокварц – прослойка жидкости – накладка (резонансной частоты и ширины резонансной кривой) определяются комплексный модуль сдвига и тангенс угла механических потерь tgθ исследуемой жидкости:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_o \Delta f^* H}{S}, \qquad tg\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}, \tag{1}$$

где $G^* = G' + iG''$ – комплексный модуль сдвига жидкости; $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$ - комплексный сдвиг резонансной частоты; M – масса пьезокварца; S – площадь основания накладки; f_0 – резонансная частота пьезокварца; H – толщина прослойки жидкости[6].

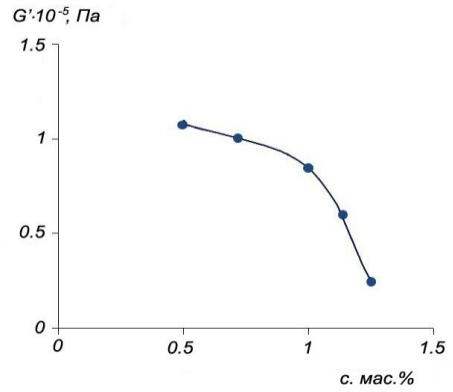


Рис.1. Динамический модуль упругости коллоидных суспензий наночастиц SiO_2 с размером 100 нм в ПЭС-2 в зависимости от концентрации.

В работе исследованы физико-механические свойства коллоидных суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости акустическим резонансным методом при частоте сдвиговых колебаний 73.2 кГц. Коллоидные суспензии наночастиц получены ультразвуковым методом. Базовым смазочным материалом выбраны полиорганосилоксановые жидкости, которые находят широкое применение в современной технике. Результаты исследования суспензий наночастиц резонансным методом показали линейную зависимость действительного и мнимого сдвигов частоты от обратной величины толщины жидкой прослойки, что свидетельствует о наличии у данных жидкостей объемного модуля сдвига, т.е. не зависящего от толщины прослойки жидкости. Исследования показали, что с увеличением концентрации наночастиц модуль сдвига уменьшается (рис. 1).

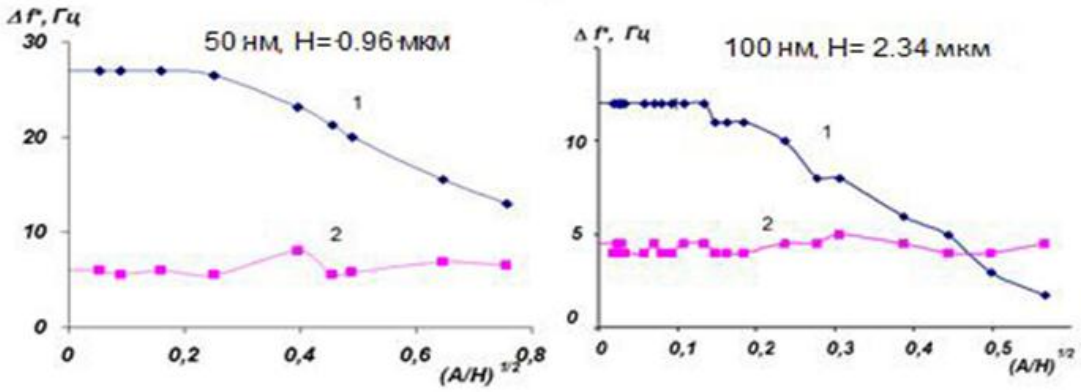


Рис.2. Зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов резонансной частоты от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц SiO_2/ПЭС-2, c=1.25 мас.%.

Выявлены особенности зависимости комплексного модуля сдвига, эффективной вязкости и тангенса угла механических потерь исследуемых суспензий от угла сдвиговой деформации (рис.2 - рис.4). Для удобства анализа экспериментальные результаты представлены в зависимости от $\sqrt{A/H}$, гдеA – амплитуда колебания пьезокварца. Обнаружена более протяженная область линейной упругости на графике зависимостиΔf^* модуля сдвига от величины сдвиговой деформации, свидетельствующая об увеличении прочности структуры коллоидной суспензии наночастиц по сравнению с базовой жидкостью, что представляет практическую ценность. В области линейной упругости структура суспензии остается неразрушенной, а изменение ее механических свойств по мере увеличения сдвиговой деформации происходит за счет разрушения равновесной структуры. С увеличением размеров наночастиц протяженность линейной области уменьшается.Эффективная вязкость суспензий рассчитана по реологической модели Максвелла.

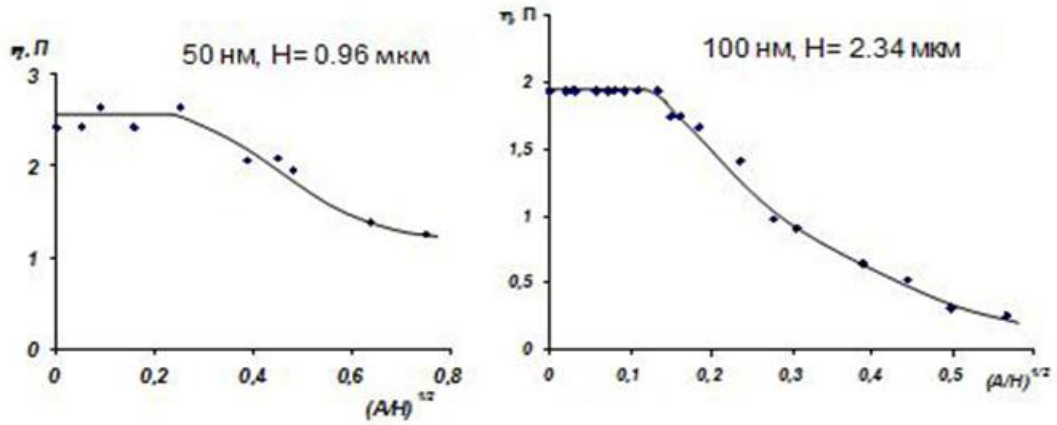


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц SiO_2/ПЭС-2, с=1.25 мас.%

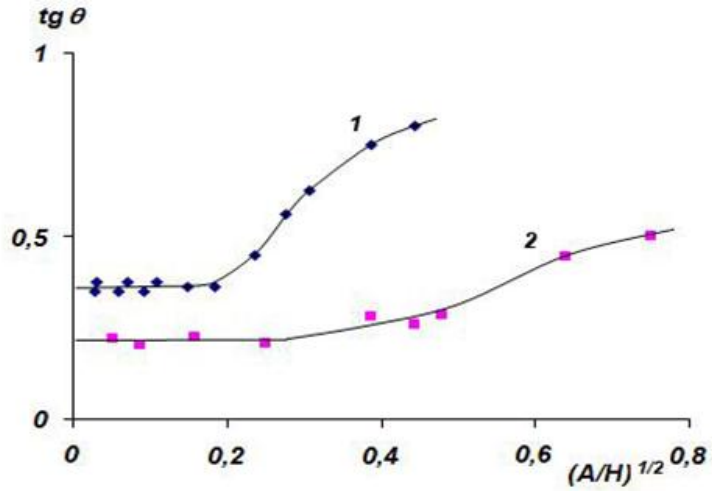


Рис 4. Зависимость тангенса угла механических потерь tg от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц SiO_2/ПЭС-2, с=1.25 мас.% с размерами: 1 – 100 нм, 2 – 50 нм.

Изучение нелинейных вязкоупругих свойств суспензий в зависимости от величины сдвиговой деформации показало увеличение степени упорядоченности и прочности структуры наносуспензий с уменьшением размеров частиц. Таким образом, нанодобавки в базовой жидкости являются структурообразующим элементом, варьируя концентрацией и размерами которых можно моделировать свойства смазочных материалов, улучшая их триботехнические характеристики.

Работа частично поддержана грантом РФФИ (проект № 15-42-04319-р_сибирь_а)

Литература

1. *Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н.* Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах // Рос.хим.ж. – 2003. –Т.47, № 2.–С. 45-50.
2. *Кузьмин В.Н., Погодаев Л.И.* Смазочные материалы с добавками [Электронный ресурс]. Трение, износ, смазка. –2009. – Т.11, № 1. – Режим доступа: http://www.tribo.ru.
3. *Яхьяев Н.А., Бегов Ж.Б., Батырмурзаев Ш.Д. и др.* Смазочная композиция для улучшения трибологических характеристик смазочного материала [Электронный ресурс]. Трение, износ, смазка. –2008. Т.10, № 3. – Режим доступа: http://www.tribo.ru.

4. *Griersona D.S., Carpock R.W.* Nanotribology of carbon-based materials//Nanotoday. – 2007. –V.2, N.5. –P. 12-21.
5. *Damdinov B.B., Dembelova T.S., Badmaev B.B.*, et al. Study of shear properties of nanoparticle suspensions // Procedia Chemistry. 2014 –Vol.10. – P.2-6.
6. Сандитов Д.С., Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей и аморфных сред // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 2. С. 14-20.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В НАФИОНЕ

Меньшиков И.А., Петров А.В., Мурин И.В., Готлиб И.Ю.
Российская федерация, Санкт-Петербургский государственный университет.
fmenshikov@gmail.com

В современной энергетике твёрдые полимерные электролиты играют огромную роль в качестве ионообменных мембран для топливных элементов, аккумуляторов, сенсоров. Широкое распространение в этой области получили мембраны на основе материала Нафион компании DuPont. Для Нафиона характерна высокая протонная проводимость, химическая и механическая устойчивость. Щелочные соли Нафиона интересны с точки зрения разработки топливного элемента, проводимость которого бы в меньшей степени зависела от влажности.

В данной работе методом молекулярной динамики моделировались подвижности ионов Li, Na, K в средах с различной влажностью. Расчёты проводились с помощью модуля Forcite программного пакета MaterialsStudio с применением потенциалов межатомного взаимодействия UniversalForceField. Изучалась эволюция системы из 20 молекул Нафиона, представленнных олигомерами из 6 мономеров, длительностью 500 пс с шагом 1 фс в ансамбле NVT при 298K.

Для полученной системы исследовалось среднеквадратичное смещение катионов щелочных металлов, парные корреляционные функции (функции радиального распределения) и функции распределения плотности.

Добавление молекул воды в моделируемую ячейку соответствовало количеству 5%, 10% и 20% по массе. При всех указанных концентрациях, подвижность ионов увеличивается в ряду Li-Na-K. Это объясняется тем, что в ряду Li-Na-K гидратные комплексы становятся более рыхлыми, а их устойчивость и время пребывания молекул воды в положении равновесия возле иона металла уменьшается. Приводятся коэффициенты диффузии при различных концентрациях и карты каналов миграции катионов щелочных металлов в Нафионе.

При анализе парных корреляционных функций отчетливо проявляется влияние количества воды в системе. Можно отметить, что при небольшом количестве воды (5% масс.) вблизи сульфогрупп находится значительно больше ионов щелочных металлов, по сравнению с системами, в которых воды больше (10% и 20% масс.).

Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (http://cc.spbu.ru).

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗА ДОЛГОВРЕМЕННОСТИ ДЕТАЛЕЙ АВТОМОБИЛЯ

Мыльников В.В.

Россия, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, mrmylnikov@mail.ru

Исследованию механизма циклической деформации материалов посвящено большое количество работ. Хорошо известно, что процесс накопления повреждений тесно связан с циклическим деформированием, аповерхностные слои металла подвергаются деформации раньше, чем основная масса металла. Решение задач прочности и долговечности деталей машин и конструкций наталкиваются на физическую проблему, заключающуюся в изучении влияния изменения структуры поверхности на повреждаемость тонкого активного поверхностного слоя и связанных с ней показателей сопротивления усталости. Зарождение трещин происходит на поверхности деталей, поэтому материал поверхностных слоев деталей машин и конструкций находится в сложных условиях работы [1-5].

Поэтому поверхностный слой является наиболее информативным при изучении процессов, происходящих в материале при усталости [6-9]. Под действием переменных напряжений в металле одновременно протекают два процесса: упрочнение и разупрочнение. Упрочнение связано с генерацией и передвижением дислокаций, которые образуют локальные скопления, являющимися источниками полей внутренних напряжений. Эти поля являются препядствиями для движения новых дислокаций и проявляются в локальном повышении микротвердости материала.

Целью работы является изучение структурных изменений конструкционных сталей в процессе циклического нагружения с позиций физических процессов, происходящих на поверхности материалов и обоснование возможности их применения для прогноза прочности и долговечности деталей автомобиля.

От того, каков потенциальный энергетический порог, зависит выход дислокаций на поверхность. При скольжении расщепленных дислокаций к поверхности в зависимости от условий они совершают поперечное скольжение, при котором происходит повреждение материала и зарождение субмикротрещин, т.е. степень повреждения является следствием того, сильно или слабо развит физический процесс пластической деформации. Как видим, в основе процесса пластической деформации и как ее противоположности к повреждению материала. Сопротивление происхождению процессу есть следствие упрочнения, повреждение – следствие разупрочнения. Очевидно, что повреждение поверхностных слоев при упрочнении – разупрочнении материала в условиях влияния перечисленных факторов не может не сказаться на показателях характеристик прочности и пластичности, и сопротивлении усталостному разрушению. Показатель сопротивления усталости выбирается следующим образом. Кривая усталости строится в логарифмических координатах, и он представляется в виде:

$$\mathrm{tg}\,\alpha_w = \frac{d\lg\sigma}{d\lg N} \qquad (1),$$

где σ – циклическое напряжение; N – количество циклов, α_w − угол наклона левой ветви кривой усталости построенной в логарифмических координатах к оси количества циклов нагружения или к долговечности.

Можно предположить [7-12], что положение кривой усталости, определяемое $\mathrm{tg}\alpha_w$, зависит от перечисленных факторов. Кривая усталости в данных координатах может располагаться выше или ниже, быть круче или положе, что указывает на место формирования поверхностных слоев и отличие их свойств от свойств глубинных слоев

материала.

Другим критерием оценки поведения материала при его деформации может быть повреждаемость (Ф) поверхности. В диапазоне напряжений, соответствующих левой ветви кривой многоцикловой усталости, действует механизм поперечного скольжения расщепленных дислокаций. Учитывая это, можно заключить, что к моменту разрушения накапливается определенная (одинаковая) повреждаемость поверхности. Имея экспериментальные данные в виде микроструктуры с полосами скольжения, можно количественно оценить повреждаемость Ф.Для получения такой оценки следует определить: $n_{з2}$ − число повреждённых зёрен; $n_{з3}$ − разность чисел неповреждённых зёрен ($n_{з1}$) и зёрен с полностью повреждённой поверхностью ($n_{з2}$); $n_{з4}$ − число зёрен, повреждённых широкими полосами скольжения; $n_{п1}$ − общее число полос скольжения в повреждённых зёрнах;$n_{п2}$ − число широких извилистых и прерывистых полос скольжения. Тогда получим:

$$\Phi = \frac{n_{з_2}}{n_{з_1}} \cdot \frac{n_{з_4}}{n_{з_3}} \cdot \frac{n_{П_2}}{n_{П_1}} \cdot \frac{F_м}{F_{раб}} \qquad (2),$$

где, $F_м$ − фактическая площадь микроструктуры; $F_{раб}$ − площадь рабочей поверхности образца.

Если число поврежденных зерен $n_{з2}$ =0, то величины $n_{з3}$, $n_{з4}$, $n_{п2}$, $n_{п1}$ отсутствуют и Ф = 0, что справедливо для исходной неповрежденной структуры. Если $n_{з2} \neq 0$, т. е. $n_{п1} \neq 0$, а $n_{п2} = 0$, то Ф = 0, что противоречит физическому смыслу, а следовательно, при наличии поврежденных зерен Ф ≠ 0. Из формулы (2) видно, что определяется повреждаемость непосредственно на поверхности (поверхностная повреждаемость). Параметров, характеризующих поверхностный слой, в формуле нет.

Чтобы упростить получение оценки точности прогноза долговечности образцов (деталей) по модели усталостного поведения материала её предполагалось выполнить на базе результатов натурных испытаний.

Испытаниям на усталость подвергались различные детали автомобиля изготовленные из стали марок 35, 40Х и 45Г2 - шатуны, рычаги рулевых трапеций (сталь 30Х), поршневые пальцы (сталь 45), шестерни промежуточного вала коробки перемены передач (сталь 35Х) и вторичные валы коробки перемены передач (сталь 25ХГМ).Повреждение поверхности образцов оценивалось по изменению микроструктуры материала под действием циклических напряжений. В качестве оценочной характеристики служили полосы скольжения, возникающие на шлифе образца, изготовленного в зоне наибольших напряжений. Для микроструктурных исследований готовили шлифы, используя механическую полировку бумагой разной зернистости и полировкой на сукне шлифовального станка СШПМ-1 с применением суспензии хрома в воде; шлифы травили ниталем (азотная кислота – 4 мл; этиловый спирт – 100мл). Полученные микроструктуры стали изучали с помощью оптических микроскопов МИМ-7 и KENEYNCEVHC-1000.

По рассматриваемой модели усталостного поведения материала рассчитывались параметры прогнозируемых кривых усталости, которые наносились на результаты обработки экспериментальных данных. Учитывался также и разброс оценок положения прогнозируемой кривой усталости на плоскости чертежа в координатах σ – N связанный с возможным разбросом значений учитываемых технологических, конструкционных и эксплуатационных факторов.

Анализ полученных результатов показал, что прогнозируемые кривые усталости попадают в 90% доверительную область функции распределения усталостной долговечности исследуемых деталей.

Разброс оценок положения прогнозируемой кривой усталости, связанный с неопределенностью значения действующих в процессе эксплуатации факторов в

большинстве случаев оказался больше, нежели 90% доверительная область функции распределения усталостной долговечности исследуемых деталей. Это объясняется, в частности, невозможностью промоделировать в условиях натурных испытаний все мыслимые комбинации различных значений внешних воздействующих на деталь факторов.

Заключение

Используемая в данной модели процедура учета влияния на зависимость $tg\alpha_w$ от повреждаемости поверхности таких определяющих факторов, как температура, асимметрия действующей нагрузки, масштабный эффект детали и концентрация напряжений в материале детали позволяет с достаточно высокой степенью точности производить прогноз положения кривой усталости в координатах $lg\sigma - lgN$. Полученная таким образом кривая усталости может быть достаточно легко использована затем для решения целого ряда прикладных задач: начиная с определения ресурса детали или конструкции на любом этапе эксплуатации.

Литература

1. ИвановаВ.С., ТерентьевВ.Ф. Природа усталости металлов. – М: Металлургия, 1975. – 456 с.
2. Коцаньда С. Усталостное растрескивание металлов / Пер. с польск. Г.Н. Мехеда. Под ред. С.Я. Яремы. – М.: Металлургия, 1990. – 432 с.
3. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Пер. с англ. Под ред. Б.А. Любова. – М.: Из-во «Мир», 1972. – 408 с.
4. Мак Лин Д. Механические свойства металлов / Пер. с англ. Л.И. Миркина. Под ред. Я.Б. Фридмана. – М.: Металлургия. 1965. – 432 с.
5. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: в 2-х томах. / Под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – 297 и 320с.
6. Панин В.Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации // Физ. мезомех. – 2001. – Т. 4, №3. – С. 5-22.
7. Шетулов, Д.И. К оценке сопротивления усталости материалов по повреждению поверхностных аномальных слоев / Изд-во АН УССР. Физ. – хим. Механика материалов // Д.И. Шетулов, 1984, №6.
8. Шетулов, Д.И. Расчет прочности и долговечности деталей машин по параметрам повреждаемости поверхности/ Тезисы докладов Межреспубл. научн. – техн. конф. «Конструкционная прочность, долговечность, упрочнение материалов и деталей машин» - Волгоград: Волгогр., Киевский и Ленингр. Политехн. И-ты; Волгоград. Дом науки и техн.,// Д.И. Шетулов, 1990.
9. Мыльников, В.В. Исследование повреждаемости поверхности чистых металлов с учетом частоты циклического нагружения / Известия вузов. Цветная металлургия // В.В. Мыльников, Д.И. Шетулов, Е.А. Чернышов, 2013, №2, С. 55-60.
10. Мыльников, В.В. Прогнозирование прочности и долговечности материалов деталей машин и конструкций с учетом частоты циклического нагружения / Известия вузов. Черная металлургия // В.В. Мыльников, Д.И. Шетулов, А.И. Пронин, Е.А. Чернышов, 2012, №9,С. 32-37.
11. Мыльников, В.В. Связь параметров сопротивления усталости ряда конструкционных материалов с изменением частоты циклического нагружения / В.В. Мыльников, Е.А. Чернышов, Д.И. Шетулов // Заготовительные производства в машиностроении, 2012, №7, С. 41-45.
12. Мыльников, В.В. Об оценочных критериях долговечности углеродистых сталей / В.В. Мыльников, Е.А. Чернышов, Д.И. Шетулов // Технология металлов, 2010, № 2, С.19-22.

ФРЕЙМОВЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ

Проничкин С.В.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», pronichkin@mail.ru

Темпы урбанизации породили ряд трудноразрешимых проблем. В крупных городах это, прежде всего, транспортные и экологические проблемы. Крупнейшие города при огромной численности их населения, несмотря на высокую плотность застройки, имеют значительные пространственные размеры, что влечёт ежедневную миграцию миллионов людей, вызывает высокую насыщенность транспортными средствами. Однако это не избавляет от значительных потерь времени и сил на перемещения, что побуждает к анализу развития транспортных систем с тем, чтобы рационально использовать природные особенности городской территории, определить направления её целесообразного использования. При развитии транспортных систем, могут возникнуть потребности в расширении транспортной сети на отдельных участках, новые транспортные потоки могут оттянуть на себя часть нагрузки, в тоже время изменятся экологические условия как вблизи, так и средние по городу и т.д. Оценить весь комплекс таких взаимодействий можно, введя характеристики нового транспортного объекта в перечень истоков и стоков транспортных корреспонденций, наложив их на сеть и решая пространственную задачу для новых, модифицированных условий. Такая постановка задачи весьма часто используются при оценке крупных градостроительных проектов [1,2].

Пространственные модели, описывающие транспортные корреспонденции и потоки для заданного мегаполиса носят статический характер. Однако, как и всякие статические модели, они могут использоваться в перспективных проектах городского развития, если трансформация самой транспортной системы прогнозируется на некоторый перспективный период. Кроме того, необходимо предвидеть соответствующее такому моменту изменения самой конфигурации транспортной сети.

Трансформацию транспортной сети можно увязать с размещением объектов мегаполиса с помощью расчёта транспортных потоков и соответствующих прогнозов. Для выбора варианта трансформации может использоваться обобщённая целевая функция, позволяющая учесть предпочтения населения и градостроительной практики [3]. В тоже время, задача разработки оптимального варианта развития транспортной системы является многокритериальной и должна учитывать мнения множества заинтересованных сторон, ограничения на протекающие процессы и показатели различной природы. Одним из наиболее распространенных подходов, который разработан, чтобы облегчить выбор оптимальной конфигурации транспортной системы и оценки необходимых ресурсов, является метод многокритериального принятия решений – анализ иерархий [4, 5]. Метод анализа иерархий является довольно гибким и легко реализуемым его использование было широко исследовано в литературе, имеется множество примеров его использования для размещения городских транспортных объектов [6, 7] и анализа влияния транспортных систем на экосистему мегаполиса [8]. Всесторонний обзор исследований, которые использовали этот метод в различных областях можно найти в работе [9]. Метод заключается в построении иерархической структуры критериев и попарных сравнениях различных альтернатив с присвоением весовых коэффициентов. Метод анализа иерархий ориентирован на так называемый количественный подход, основанный на числовом измерении показателей, характеризующих транспортные системы. Несмотря на кажущуюся простоту и очевидность, количественный подход малопригоден для работы с качественными характеристиками, которыми характеризуются варианты развития транспортных систем, так как содержит целый ряд методологических дефектов. Укажем наиболее важные из них.

Практически невозможно априори назначить количественные шкалы оценок,

сопоставив качественным факторам какие-либо числа так, чтобы они «правильно» и «объективно» выражали плохо формализуемые свойства объектов и одинаково понимались разными людьми.

При этом не существует никакой содержательной аргументации в пользу выбора той или иной градации шкалы числовых оценок. Более того, как было строго показано, использование порядковых шкал, имеющих разные числовые шкалы, даже по одним и тем же критериям может привести к совершенно разным итоговым упорядочениям. Тем самым, задавая произвольные градации оценок на шкалах, можно получить любую наперед заданную ранжировку и любую классификацию многопризнаковых объектов.

Наконец, при использовании шкал числовых оценок появляется искушение сформулировать один «простой» и «понятный» итоговый показатель, агрегирующий частные оценки (который обычно задается в виде суммы, взвешенной суммы или некоторой усредненной оценки), по величине которого и проводится сравнение альтернатив размещения транспортных объектов. В этом случае происходит смешение разнородных показателей, важных и неважных факторов, что делает невозможным выделение наиболее значимых для выбора показателей.

В тоже время, методы теории типов позволяют дать целостное описание моделируемой действительности [10].

В настоящее время методы теории типов все чаще применяют в различных научных дисциплинах и приложениях, хотя применительно к анализу транспортных систем находятся в самом начале своего развития [11]. Теория типов вводит новые понятия, концепты, и простые фреймы, а также теоретико-множественные операции, что существенно расширяет арсенал средств и возможностей при создании новых моделей и алгоритмов анализа разнородной информации. Это позволяет по-новому и более эффективно решать многие известные задачи, а также открывает возможности для решения новых типов задач и изучения новых классов объектов, для которых пока не существует адекватных им средств анализа. Использование аппарата теории типов позволяет разрабатывать новые фреймовые модели и информационные технологии, предназначенные для анализа данных, которые могут найти свое применение при решении широкого круга теоретических и прикладных задач в различных областях, в частности, принятии решений.

В работе [12] предложен подход, для которого ещё не придумали общепринятого русского термина «DataMining». Многие компании, занятые разработками программных комплексов разработали специальные продукты для «DataMining» [13]. В этих программных продуктах есть уже почти всё, кроме, разве лишь, готовности работать с разнородными данными. И именно эта готовность, и техническая, и идеологическая, меняет всё.

«DataMining» является новым и многообещающим направлением в теории типов, ориентированным на изучение больших массивов слабоструктурированной информации. Указанное направление включает в себя различные методы анализа, один из которых – анализ информации на основе фреймов. Фрейм – ситуативная рамка, которая отражает видение предметной области. Отличительной чертой фреймового анализа информации является: получение аналитических концептов на привычном для лица, принимающего решение языке; использование нечисловой информации без каких-либо её преобразований в числовую на всех этапах анализа; проверка совокупность концептов на противоречивость.

Учитывая специфику предметной области предлагается новый подход к моделированию самой структуры фреймов. В основу предлагаемого подхода положен системный подход к управлению на основе унифицированной информации, когда решения принимают, ориентируясь не только на те или иные достигнутые количественные или качественные показатели – результаты, но также учитывая анализ применяемых подходов для их достижения.

Для хранения унифицированной информации о развитии транспортных систем предлагается использовать подход единого источника, согласно которому вся необходимая информация храниться в виде единой совокупности без дублирований. Эта совокупность образует базу знаний. В качестве логического формата базы знаний используется XML, а алгоритмическая составляющая, позволяющая обрабатывать фреймы реализуется с помощью шаблонов XSLT. Таким образом, фрагментами базы знаний являются сущности-фреймы «подход-результат» с набором атрибутов, для которых указаны связи.

Применение разработанных методов и средств фреймового анализа транспортных систем позволит дать системное представление об их развитии, что приведет к принятию более эффективных управленческих решений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований проект 15-07-00564.

Литература

1. Alberto Fraile, Emilio Larrode. Decision model for siting transport and logistic facilities in urban environments. Journal of Computational and Applied Mathematics, Volume 291, Pages 478-487.
2. Tao Li, Wenyue Yang, Haoran Zhang, Xiaoshu Cao. Evaluating the impact of transport investment on the efficiency of regional integrated transport systems in China. Transport Policy, Volume 45, Pages 66-76.
3. Jean Ryan, Anders Wretstrand, Steven M. Schmidt. Exploring public transport as an element of older persons' mobility.Journal of Transport Geography, Volume 48, Pages 105-114.
4. Awasthi, A., Chauhan, S.S., Goyal, S.K. A multicriteria decision making approach for location planning for urban distribution centers under uncertainty. Mathematical and Computer Modelling, Volume 53, 2011.Pages 98-109.
5. Baban, S., Parry, T. Developing and applying a GIS-assisted approach to locating wind farms in the UK. Renewable Energy, Volume 24, 2001, Pages 59-71.
6. Baz, I., Geymen, A., Nogay Er, S. Development and application of GIS-based analysis/synthesis modeling techniques for urban planning of Istanbul Metropolitan Area. Advances in Engineering Software, Volume 40, 2009, Pages 128-140.
7. Carrion, J.A., Estella, A.E., Dols, F.A., Toro, M.Z., Rodriguez, M., Ridao, A.R. Environmental decisionsupport systems for evaluating the carrying capacity of land areas: optimal site selection for grid-connected photovoltaic power plants. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 12, 2008, Pages 2358–2380.
8. Cueva-Ferandez, G., Pascual Espada, J., Garcıa Dıaz, V., Gonzalez-Rodrıguez, M.The Vehicle Automatic Data Capture for Urban Computing Collaborative Systems. The International Journal of Interactive Multimedia and Artificial Intelligence, Volume 2 (2), 2013, Pages 28–32.
9. Dey, P.K., Ramcharan, E.K. Analytic hierarchy process helps select site for limestone quarry expansion in Barbados. Journal of Environmental Management, Volume 88, Pages 1384-1395.
10. Andrea Asperti, Giuseppe Longo. Categories types and structures. – MIT Press, 1991.
11. Kim H. Pries, Robert Dunnigan. Big Data Analytics: A Practical Guide for Managers. – CRC Press, 2015.
12. Tukey J. W. The Future of Data Analysis // Annals of Mathematical Statistics, 1962. – Pages 1-67.
13. Vignesh Prajapati. Big Data Analytics with R and Hadoop. – Packt Publishing, 2013.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХСЛОЕВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИМИ МАТЕРИАЛАМИ С ЭПФ

Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Шишкалов В.В.

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

Приоритетным направлением в разработке новых конструкционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами является их функцианализация и интеллектуализация, что можно осуществить путем поверхностного модифицирования (ПМ) материалами с эффектом памяти формы (ЭПФ) или использования их в составе слоистых структур [1]. **Целью** исследованияявляется реализация комплексного подхода к формированию многокомпонентных многофукциональных наноструктурированных поверхностных слоев из высокоэнергоемких материалов с ЭПФ, в основе которого лежит использование интеллектуальных материалов, способных адаптироваться к условиям эксплуатации и формирование структуры, обеспечивающей повышение надежности и увеличения жизненного цикла изделий. ПМ материалами с ЭПФ и создание слоистых структур, позволяет совместить основу из конструкционного материала и поверхностный слой из функционального интеллектуального материала и обеспечивает ресурсосбережение и возможность решения технических задач, недостижимых другими методами. Наиболее широкие возможности получении материалов с повышенными функционально-механическими свойствами открываются при формировании наноструктурированных высокоэнергоемких поверхностных слоев из материалов с ЭПФ.

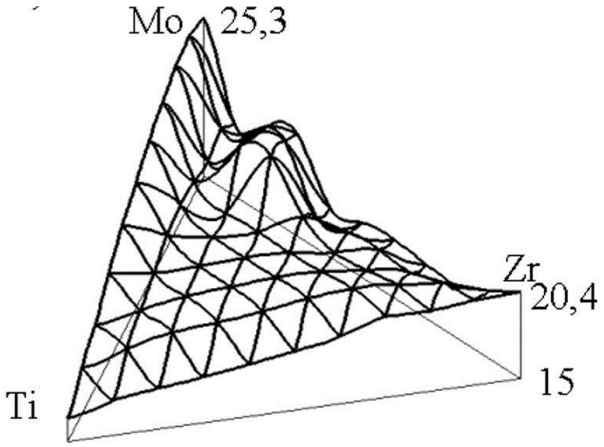


Рис. 1. Энергоемкость Q = 4,18 кДж/моль, тройной системы на основе титана в зависимости от концентрации легирующих элементов

Эффективными способами формирования наноструктурного состояния являются высокоэнергетические комплексные методы, при использовании которых реализуются синергетические эффекты, достижимые только при совмещении различных процессов обработки. Перспективность и актуальность использования комплексных методов для формирования поверхностных слоев и создания слоистых структур из энергоемких многокомпонентных материалов с ЭПФ определяется: значительным повышением эксплуатационной стойкости (износо- и коррозионностойкость, жаростойкость, жаропрочность), характерной для ряда материалов с ЭПФ; экономией дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов (Ti, Ni, Zr, Co, Mo, V, Nb, Hf, Ta), являющихся составляющими многокомпонентных сплавов с ЭПФ; возможностью создания поверхностных слоев, обладающих сверхэластичностью, обеспечивающей повышение надежности и увеличение жизненного цикла изделий [2]. В настоящей работе представлены результаты по формированию поверхностных слоев из энергоемких материалов с ЭПФ «TiNi – легирующий элемент» трех- и четырехкомпонентного состава.

Выполнены экспериментальные исследования, направленные на отработку научных основ формирования композиций из сплавов с ЭПФ (табл. 1). На рис. 1 приведены результаты термодинамического расчета энергоемкости трехкомпонентных сплавов с ЭПФ, выполненного по методике [3].

Для повышения адгезионных свойств поверхностных слоев из материалов с ЭПФ разработаны технологии ПМ с использованием предварительной механоактивации (МА), высокоскоростного газопламенного напыления (ВГН), представляющего собой по существу комбинированный способ, включающий газопламенное напыление и поверхностное деформирование при температуре напыления за счет высокой скорости напыляемого порошкового материала. Процесс ВГН осуществлялся на модернизированной установке GLC (**патент № 2535432**), снабженной вакуумной камерой, устройством для перемещения газопламенной горелки ВГН, технологическим модулем для ионной очистки поверхностей деталей, устройством подачи жидкого азота, системы подачи газов, устройством для проведения ППД покрытия.. К основным технологическим параметрам ВГН относятся: расход пропана (60-85 л/мин), расход кислорода (120-160 л/мин), расход транспортирующего газа аргона (40-50 л/мин), дистанция напыления 200-300мм, угол напыления 70-90°, скорость перемещения горелки 1-1,5 м/мин, скорость вращения покрываемой детали 800-1000 об/мин, остаточное давление аргона в камере 0,8 Па (рис.2). Эти параметры определяют адгезионную и когезионную прочность, уровень остаточных напряжений, пористость, структуру и толщину напыленного слоя.

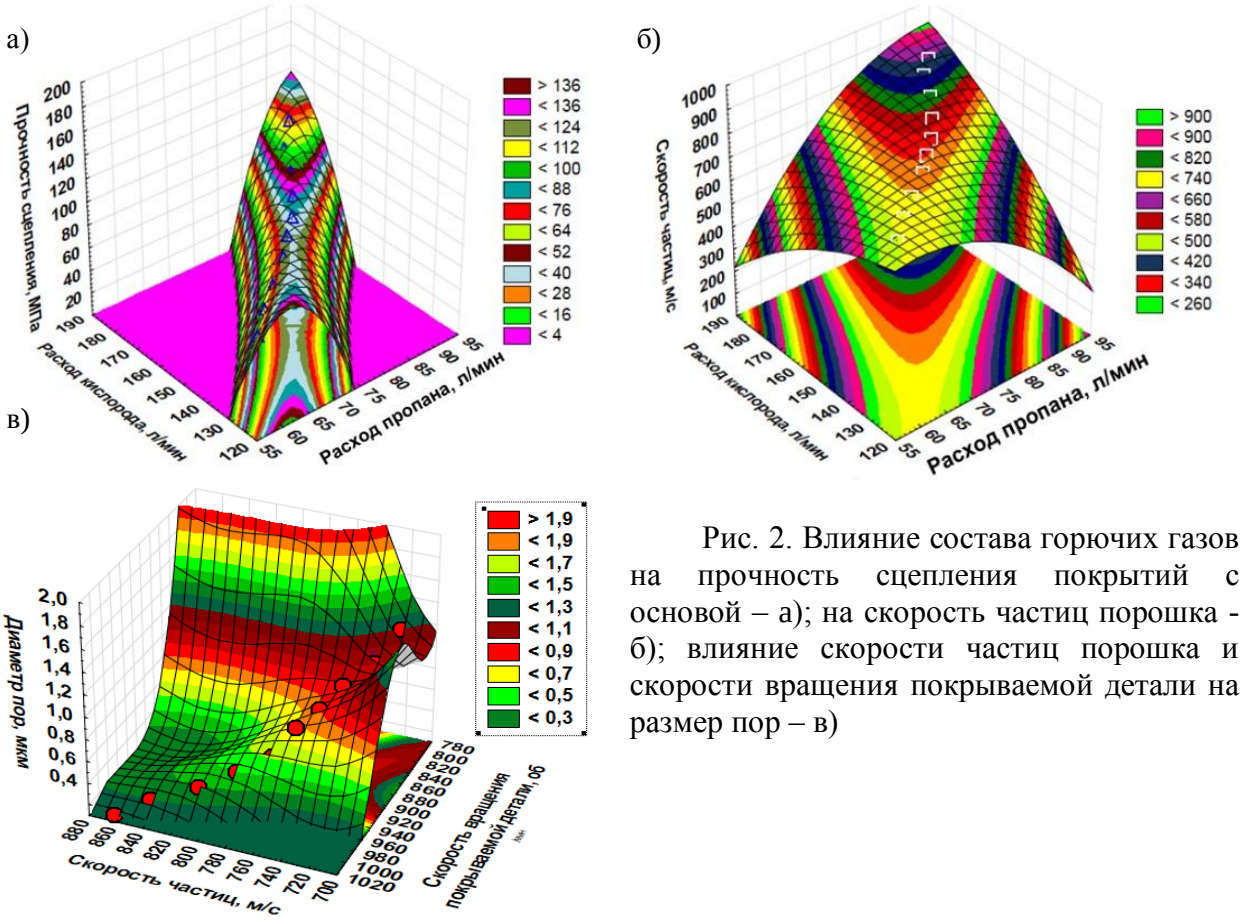


Рис. 2. Влияние состава горючих газов на прочность сцепления покрытий с основой – а); на скорость частиц порошка - б); влияние скорости частиц порошка и скорости вращения покрываемой детали на размер пор – в)

Полученные покрытия на основе TiNi имеют размер зерна 20-170 нм, что связано с особенностями ВГН (высокая скорость соударения частиц с подложкой, высокая скорость их охлаждения и быстрая закалка сплава) (табл.2).

Таблица 1. Температуры мартенситных превращений поверхностно модифицированных слоев из материалов с ЭПФ

Поверхностный слой с ЭПФ	Химический состав поверхностного слоя	Температуры превращений, К			
		M_f	M_s	A_s	A_f
Ti-Ni-Co	Ti-48,7%at.Ni-1,3%at.Co	331,4	263,5	188,7	244,6
Ti-Ni-Ta	Ni-38%at.Ti-12%at.Ta	225,4	255,7	275,3	339,2
	Ni-46%at.Ti-4%at.Ta	284,6	320,2	340,1	359,5
	Ni-44%at.Ti-6%at.Ta	269,8	307,2	316,4	352,1
Ti-Ni-Zr	Ni-33%at.Ti-18%at.Zr	459	522	488	571
Ti-Ni-Hf	Ni-30%at.Ti-20%at.Hf	456,5	517,6	570,4	619,8
Ti-Ni-Hf-Cu	Ni-36%at.Ti-15%at.Hf-5%at.Cu	365,4	424,3	467,2	521,3

Таблица 2. Механические характеристики после поверхностного модифицирования

Поверхностно модифициро-ванный слой	Состав наносимого порошка	Размер зерна, нм	Микро твердость Нμ, ГПа	Снижение интенсивность изнашивания, %	Повышение предела выносливости, %
TiNiCu	ПН45Т43М12	45-120	8,5-9,7	2,8-3,2 (сталь45)	32,1 (сталь45)
TiNiCo	ПН48,Т50К1,5	30-190	9,2-11,6	3,0-3,5 (сталь45)	34,5 (сталь45)
TiNiTa	ПН43Т26Тан3	50-90		3,6 (сталь45)	35,6 (сталь45)
TiNiZr	ПН47Т26Ц27	80-100	9,5-12,7	3,5-3,6 (сталь45)	36,8 (сталь45)
TiNiHf	ПН37Т18ГФ45	80-120	9,7-12,6	3,8-3,9 (сталь45)	37,9 (сталь45)
TiNiHfCu	ПН35Т24ГФ37М4	95-140	9,5-11,8	3,4-3,5 (сталь45)	36,3 (сталь45)
TiNiNb	ПН46Т38НБ16	60-97	8,2-÷10,5	1,5-2,0 (08Х14НДЛ)	39 (08Х14НДЛ)
TiNiMo	ПН52Т45М3	20-120		2,0-2,3 (08Х14НДЛ)	45 (08Х14НДЛ)

Измельчение зерна приводит к снижению концентрации пор на $18-24\%$ и формированию более плотных границ раздела, размер зерна интерметаллидной фазы Ni_3Ti составляет $20-60\,нм$. Для всех исследованных образцов наблюдалось повышенное значение микротвердости напыленного слоя по сравнению с микротвердостью основного металла (табл.2.).

Выводы. Обоснована перспективность и актуальность использования комплексных высокоэнергетических методов инженерии поверхности, включающих МА, ВГН в защитной среде, ТО и ТМО, для формирования ПМ слоев из многокомпонентных

материалов с ЭПФ. Показано, что введением в состав материалов для ПМ на основе TiNiZr, Hf, Cu оказывает влияние на параметры фазового перехода и функциональные свойства: смещаются все характеристические температуры (Zr, Hf повышают, Nb, Mo понижают характеристические температуры фазовых переходов) (табл. 1); введение некоторых элементов изменяет последовательность переходов; отмечается снижение степени обратимой деформации, которая остается в приемлемых пределах.

В работе выполнена оценка влияния гранулометрического состава напыляемого многокомпонентного материала и его активационных характеристик на формирования наносостояния поверхностных слоев из материалов с ЭПФ, дефектность и адгезионные свойства покрытия. Описана физически обоснованная модель, обеспечивающая повышение активационных характеристик материала для формирования покрытий. На основе комплексных металлографических исследований и статистического моделирования оптимизированы параметры процесса МА и ВГН (рис. 2).

Показано, что ПМ сталей материалами с ЭПФ существенно влияет на функционально-механические и эксплуатационные свойства поверхностных слоев и фазовые превращения в них. Для образцов с ПМ слоем наблюдается формирование нанокристаллической структуры, что, по-видимому, является определяющим фактором в повышении эксплуатационных характеристик: износостойкости и сопротивления усталости (табл. 2). Учитывая перспективность материалов с ЭПФ, целесообразно расширять исследования как в области использования многокомпонентных материалов с ЭПФ и композиционного конструирования поверхностных слоев, так и в реализации рациональных технологий их формирования.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (Соглашение №15-19-00202).

Литература

1. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Русинов П.О. Перспективы использования материалов с памятью формы для формирования многофункциональных покрытий на изделиях машиностроительного назначения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2013. Т. 79. - № 11.- С. 49-56.
2. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Русинов П.О., Степаненко М.А. Механические и трибологические свойства многофункциональной композиции «основа – материал с эффектом памяти формы» Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. Т. 81. - № 3.- С. 41-49.
3. Бледнова Ж.М., Будревич Д.Г., Махутов Н.А., Чаевский М.И. *Структурно-механические аспекты материалов, поверхностно-модифицированных сплавами с эффектом памяти формы*// Заводская лаборатория. – 2003. - № 9. – С. 61-64.

ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОКРЫТИЕ ИЗ ХРОМОВАНИДИЕВОГО ЧУГУНА

Толстокулаков А.М., Дампилон Б.В.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ist.jimmy@mail.ru, dampilon@ispms.tsc.ru

Введение. Разработка технологий восстановления и упрочнения тяжелонагруженных деталей машин и механизмов всегда являлось, и будет являться актуальным направлением в машиностроении. Современное машиностроение уже невозможно представить без применения концентрированных источников энергии, таких как электронный и лазерный луч которые активно применяют для сварки, наплавки и модифицирующей обработки поверхности. Одной из технологий, в которых успешно применяется электронный луч, является технология электронно-лучевой наплавки упрочняющих покрытий и технология импульсной обработкой поверхности.

Цель работы. Исследовать структуру и свойства покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна, полученного с использованием непрерывного и импульсного электронного луча.

Материалы и методики исследования. Покрытия были получены на установке ЭЛУ-5, оснащенной электронной пушкой с плазменным катодом. Модифицирующая импульсная обработка была проведена на ОАО «Полюсе». Выбор состава наплавочного порошкового материала для электронно-лучевой наплавки в настоящей работе был обусловлен необходимостью создания безникелевых (из-за его дороговизны) износостойких дисперсно-упрочненных покрытий на железной основе. В качестве такого материала был выбран белый хромистый чугун, легированный ванадием для формирования дополнительного дисперсного упрочнения покрытия и разбавленный железом с расчетом получения покрытия эвтектического состава. Зачастую лишь белые износостойкие чугуны в состоянии обеспечить надежную эксплуатацию самой разнообразной техники, работающей в жестких условиях абразивного износа. Рентгенофазовый анализ модифицированных зон проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ShimadzuXRD 6000. Микрорентгеноспектральный анализ выполняли на приборе LeoEvo 50. Твердость модифицированных зон измеряли с помощью измерительного комплекса Nanotest.

Таблица 1 - Химический состав наплавочного материала

Содержание, % мас.							
C	Cr	V	Si	Ni	Mn	W	Fe
2.5	18.9	5	1	1.1	0.72	0.2	Основа

Результаты исследования. Анализ металлографических исследований наплавленных покрытий показал, что основной объем покрытий характеризуется наличием эвтектических карбидов разветвленной формы. Расчетный состав наплавочного материала хорошо согласуется с данными оптико-эмиссионного анализа. Согласно данным РФА, покрытие состоит из аустенита, мартенсита, карбида М7С3 и карбидов ванадия.

В дальнейшем, образцы с покрытием были отшлифованы иобработаны с определенной закономерностью импульсным сфокусированным в точку электронным лучом. В результате такой обработки на поверхности покрытия сформировались модифицированные зоны (зоны импульсного воздействия).

Таблица 2. Данные РФА с поверхности наплавленного покрытия

Фаза	Фазовый состав покрытия, %
Аустенит	25
Мартенсит	30
M_7C_3	28
VC	12
V_2C	5

Диаметр каждой зоны на поверхности составил порядка 1000 мкм, с глубиной 500-600 мкм. Между модифицированными зонами остались прослойки покрытия, не подвергавшиеся воздействию импульсного электронного луча и необходимые для релаксации напряжений.

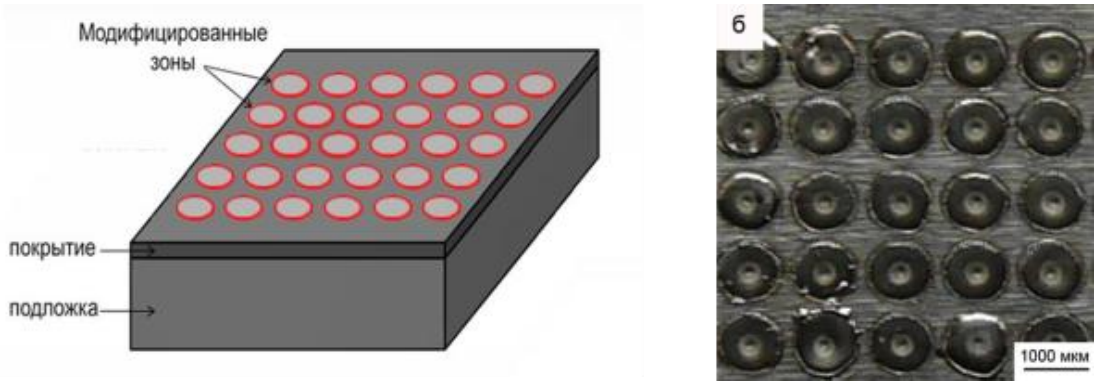


Рис.1. Схема обработки покрытия (а) и фрагмент поверхности покрытия с модифицированными зонами (б)

Каждая модифицированная зона образована в результате одного импульса электронного пучка с длительностью 15 миллисекунд. В отличие от исходного состояния, структура модифицированных зон характеризуется высокой степенью однородности благодаря равномерному распределению мелких (до 3 мкм) включений округлой формы, которые при большем увеличении представляют собой веерообразные эвтектические колонии. После импульсной обработки материал модифицированных зон уже состоит из преимущественно аустенита (60 об.%) и карбида ванадия VC (25%), являющегося ведущей фазой в эвтектических колониях.

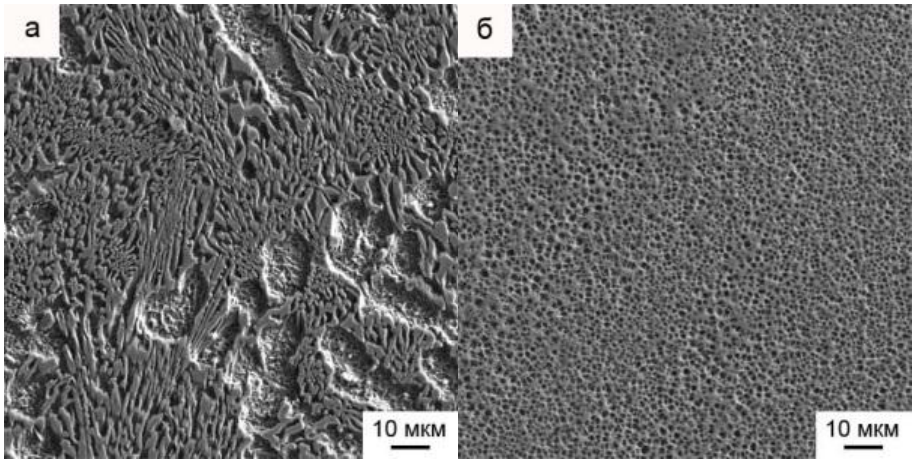


Рис. 2. - Микроструктура исходного покрытия (а) и модифицированной зоны (б)

В зоне воздействия электронного луча со временем импульса 15 мсек в материале покрытия видимо образуется жидкая фаза, которая мгновенно кристаллизуется по завершении воздействия луча. Карбиды ванадия первыми образуются из расплава и за время существования жидкой фазы образуют мелкие веерообразные колонии.Микрорентгеноспектральный анализ эвтектических колоний показал, что в их центре располагаются частицы, содержащие в среднем до 60% мас. V, 15% Cr, и 7% Fe.

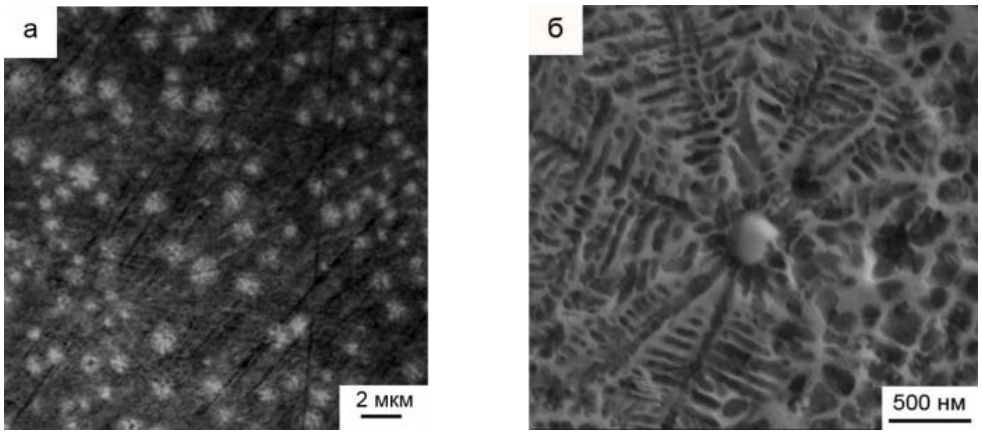


Рис. 3. Микроструктура модифицированной зоны (а) и карбид ванадия - ведущая фаза эвтектических колоний (б).

Таблица 3. Данные МРСА центра эвтектических колоний

Хим. элемент	Состав % мас.
V	60
Cr	15
Fe	7

Согласно данным МРСА, матрица модифицированной зоны, в среднем, содержит 17.68Cr, 3.64V, 0.56Si, 0.62Mn, 1.47Ni, 76.03Fe (% мас.), а матрица исходного покрытия – 11.12Cr, 1.47V, 0.66Si, 0.65Mn, 1.7Ni, 84.39Fe (% мас.) (табл.). Концентрация хрома и ванадия в аустенитной матрице повысилась в 1.6 и 2.5 раза, соответственно, по сравнению с матрицей исходного покрытия. В результате, фиксируется матрица, состоящая из значительного количества пересыщенного метастабильного аустенита, что обусловливает пониженную твердость модифицированной зоны (1.2 ГПа) по сравнению с покрытием исходного состояния (5.7 ГПа). С целью выделения вторичных карбидов из пересыщенной аустенитной матрицы модифицированных зон было проведено старение образцов при температуре 1100°С в течение 30 минут. Структура модифицированных зон после старения характеризуется наличием значительного количества вторичных мелкодисперсных (1-2 мкм) карбидов и высокой однородностью их распределения в объеме модифицированных зон. После старения общее содержание карбидов увеличилось с 30% до 52% об., мартенсита - с 10% до 39% об., а содержание аустенита снизилось с 60% до 9% об., по сравнению с материалом после импульсной обработки. Испытания покрытия на абразивную износостойкость и измерение твердости показали что максимальную износостойкость покрытия приобретают после старения при 1100ºС, в результате повышения объемной доли карбидов (52 об.%) и мартенсита (39 об.%) в модифицированных зонах- $К_И$= **25±1**, тведость Н= **14,2 ±3,8 ГПа**

Выводы: При наплавке порошковой смеси, состоящей из хромистого чугуна с добавлением порошков железа и ванадия, формируется покрытие, состоящее из аустенитно-мартенситной матрицы и карбидов M_7C_3, V_2C, VC. Многоточечная импульсная электронно-лучевая обработка приводит к формированию модифицированных зон, состоящих, из пересыщенного аустенита и мелких изолированных эвтектических колоний округлой формы, веерообразно расходящихся из центров колоний с ведущей фазой VC. Термическая обработка (старение) при температуре 1100 ° С с выдержкой 30 минут приводит к интенсивному выделению из пересыщенного аустенита мелкодисперсных вторичных карбидов M7C3, равномерно распределенных в объеме модифицированных зон, аустенитно-мартенситному превращению в матрице, значительному повышению твердости зон и абразивной износостойкости покрытий в целом.

СЕКЦИЯ 5. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Подзорова М.В.[1,3], Шибряева Л.С.[1,2], Тертышная Ю.В.[1,2]

[1] *Россия, Всероссийский научно-исследовательский институт механизации сельского хозяйства*

[2] *Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля*

[3] *Россия, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*

mariapdz@mail.ru

Инновационные технологии выращивания культурных растений являются базой для создания рационального сельского хозяйства, ресурсосберегающей системы выращивания сельскохозяйственных культур, которая преследует цель улучшения естественных биологических процессов, происходящих как над, так и под землей и основывается на принципах минимального механического повреждения почвы, сохранения ее постоянного органического покрытия. При этом создаются условия для получения высокого урожая экологически чистой сельскохозяйственной продукции. [1, 2]

На сегодняшний день для выращивания растений в аграрном секторе в промышленном масштабе наиболее широко применяется технология, использующая покровные полимерные пленки - мульчирование. К новым инновационным технологиям можно отнести технологии посадки семян в капсулы из природных полимерных материалов, а также посадки семян в ленту или пленку.

Назначение экоразлагаемого полимерного материала-носителя семян сводится к обеспечению экологически чистых условий проращивания семян, их защиты от воздействия патогенных систем, создание микроклимата, благоприятного для прорастания семян и развития растения. Материал должен разрушиться за время начальной вегетации растения. Актуальной является разработка состава, структуры и свойств материала таким образом, чтобы получить взаимное усиление процессов деструкции, т.е. достигнуть синергетического эффекта от разных факторов разрушения.

Материалы, рассматриваемые в качестве носителя семян – это пленки из биодеградируемого полилактида (ПЛА) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Полилактид (ПЛА) — прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают из природного сырья путем молочнокислого брожения сусла кукурузы, картофеля, зерновых культур и другого сырья природного происхождения [3, 4].

В данной работе количество ПЛА в смеси ПЛА:ПЭНП было кратно 10 мас.%. Композиции были получены в смесителе типа Brabender при Т=180±2^{o}С. Затем получали пленки путем прессования дробленой смеси при 185^{o}С.

Для оценки пригодности полученных образцов для высева семян был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), проведен тест на водопоглощение, изучена деградация в почве и деструкция под действием УФ-излучения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия: Температуру плавления (Тпл) определяли при скорости сканирования 8^{o}С/мин, навески образцов составляли 8,5-10 мг. При расчете степени кристалличности полилактида использовали формулу (1)

$$\chi = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{пл}^{o}} \times 100\% \qquad (1)$$

где χ – степень кристалличности, $\Delta H_{пл}^{o}$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА равная 93,6 Дж/г, ПЭ – $\Delta H_{пл}^{o}$=293 Дж/г.

Тест на водопоглощение: Степень водопоглощения в относительных массовых % вычисляют по формуле (2) [5]:

$$\alpha = \frac{M_к - M_н}{M_н} \times 100\% \quad (2)$$

где α-степень водопоглощения, %; $M_н$ – исходная масса образца, г; $M_к$- конечная масса образца, г.

Инкубация в почве: Почва для биодеградации была приготовлена согласно ГОСТ 9.060-75 [6]. Емкости с грунтом хранили в лаборатории при температуре воздуха 23±2°С. Пленочные образцы погружали вертикально в грунт и выдерживали в течение 12 мес. при поддержании стандартных условий (влажность 60-70%; pH= 6.8) с периодическим контролем.

Потеря массы в процентах при инкубации в почве вычисляется по формуле (3):

$$\Delta m = \frac{m_н - m_к}{m_н} \times 100\% \quad (3)$$

Где Δm – относительная потеря массы, %; $m_н$ – исходная масса образца, г; $m_к$- конечная масса образца, г.

Фотодеструкция: Воздействие на полученные образцы ультрафиолетом проводилось при λ=254нм в течение 50 часов с помощью установки VilberLourmat 6 – LM (Франция).

Методом ДСК было проведено исследование теплофизических параметров изучаемых образцов экопленок до и после воздействия ультрафиолета.

При фотоокислении отмечается растрескивание образцов (рис.1), особенно с преобладанием содержания ПЛА-компонента (известно, что ПЭ стоек к действию УФ – излучения). Температура плавления ПЛА снижается с 165 °С до 152 °С, а в некоторых композициях до 137 °С. Степень кристалличности уменьшается в среднем на 20%, а самое значительное снижение отмечается в композиции 50:50 – около 30%.

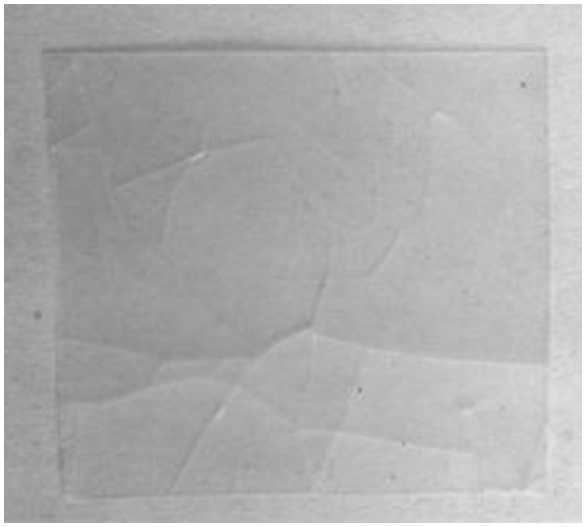


Рис. 1. Внешний вид образца ПЛА после воздействия 50 часов УФ (λ=254 нм).

Изучение кинетики водопоглощения показало, что композиции ПЛА-ПЭНП достаточно гидрофобны. Максимальное значение степени водопоглощения – 7-10% отмечается у композиций с содержанием 30, 40, 50, 60 мас. % ПЛА (рис.2). Скорее всего, это связано с инверсией фаз и образованием межфазного слоя, который характеризуется более рыхлой структурой и меньшей плотностью по сравнению с плотностью матрицы.

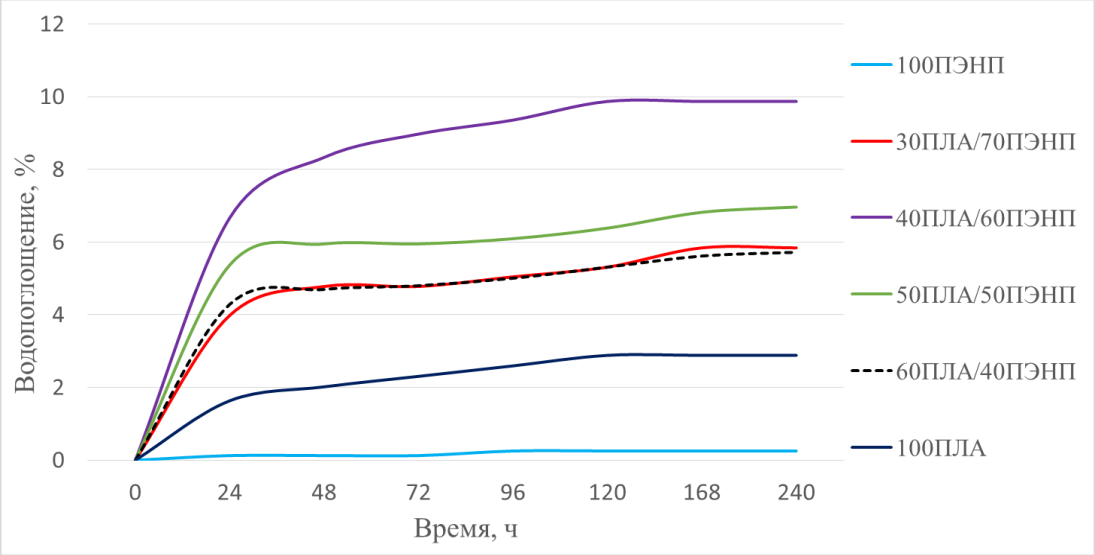


Рис.2. Кинетические кривые водопоглощения образцов ПЛА-ПЭНП.

Из вышеприведенных данных следует, что биоразложению в почве будут подвергаться быстрее образцы с содержанием ПЛА больше 30 мас. %. Наибольшая потеря массы отмечается у композиции 50:50 – 18%. Для остальных образцов Δm составляет 5-10%. Действительно, тест на биоразрушение показал, что свойства полимерных образцов ПЛА-ПЭНП значительно меняются от состава смеси. Это значит, что можно подобрать такое соотношение компонентов, при котором свойства материала будут соответствовать требованиям, предъявляемым к пленкам сельхозназначения.

Выводы

В работе установлено, что композиции ПЛА-ПЭНП достаточно гидрофобны, и только образцы, близкие по составу к 50:50, имеют степень водопоглощения – 6-10%. Эти же образцы наиболее подвержены биодеградации в почве.

При изучении влияния УФ-излучения выявлено, что процесс фотодеструкции протекает быстрее и глубже в образцах с преобладанием ПЛА.

Разработка новых экоразлагаемых полимерных материалов, способных исполнять роль носителей семян, позволит расширить возможности новой технологии выращивания зерновых культур в ленте.

Литература

Araujo W.F.; Botrel T.A. Influence of CO_2 applied with the irrigation water and plastic mulch on Summer Squash, Rev. Cienc.agron. 2010, Vol.41, № 2, pp. 216-221.

Жалнин Э.В. Пахать или не пахать? // Сельский механизатор. – 2011. – № 5.

Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Перспективы применения полимерных материалов в сельском хозяйстве // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2014. – №5. – С. 31-34.

Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu. V., Popov A. A. Environmentally friendly films based on poly(3-hydroxybutyrate) and poly(lactic acid): a review // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2014, Vol. 8, №5, pp. 726-732.

ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Метод определения водопоглощения. М.: Стандартинформ. 2008.

ГОСТ 9.060-75 ЕСЗКС. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. М.: 1977.

СЕКЦИЯ 6. МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

НОВЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ КВАРЦОИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Антропова Т.В.

Россия, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН,
girsovamarina@rambler.ru

Разработана технология изготовления новых фотохромных кварцоидных нанокомпозитных материалов на основе силикатных нанопористых матриц (НПМ), получение которых базируется на процессах сквозногохимического травления двухфазных щелочноборосиликатных стекол со взаимопроникающими фазами с разной химической устойчивостью [1]. При этом имеется возможность управления процессом синтеза НПМ заданного химического состава с регулируемыми характеристиками порового пространства, в которое впоследствии можно вводить светочувствительную компоненту из водно-солевых растворов, получая в результате фотохромное пористое стекло (ФХПС). Дальнейшее спекание ФХПС до закрытия пор позволяет получить высококремнеземный материал (так называемое фотохромное кварцоидное стекло (ФХКС)) по технологии, описанной в [2–5]. По данным химического анализа базовые НПМ (в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин размером 5-25x3-15x1.0-1.5 мм) содержат, мас. %: 0.30 Na_2O, 3.14 B_2O_3, 0.11 Al_2O_3, 96.45 SiO_2. Содержание компонентов в ФХПС и фотохромных кварцоидных нанокомпозитных материалов (ФХКС) варьируется в зависимости от условий синтеза в пределах, мас. %: (0.16–1.05) Na_2O, (0.40–0.48) K_2O, (3.07–3.45) B_2O_3, (94.11–96.09) SiO_2, (0.24–1.25) Ag_2O (возможно присутствие ≤ 0.1 Al_2O_3), в присутствии либо без сенсибилизатора ((0.01–0.04) CuO или (0.02–0.03) Ce_2O_3) [2, 4–5].

Установлено, что наличие сенсибилизатора в ФХКС влияет на его структуру (рисунок 1) и спектрально-оптические свойства [2, 4–5]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии в образцах ФХКС обнаружены отдельные включения размером 10–100 нм (рисунок 1, а, б), которые в чистом кварцоидном стекле (КС) не наблюдаются [4–5]. Количество включений светочувствительной фазы у образца ФХКС, легированного галогенидами серебра и меди больше, чем у образца без сенсибилизатора. Присутствие церия в образце ФХКС сопровождается выраженной объемной кристаллизацией (рисунок 1, в) [4]. При исследовании ФХКС с помощью электронной микродифракции идентифицированы микрокристаллические фазы AgCl и Ag^0 (рисунок 1, г) [2].

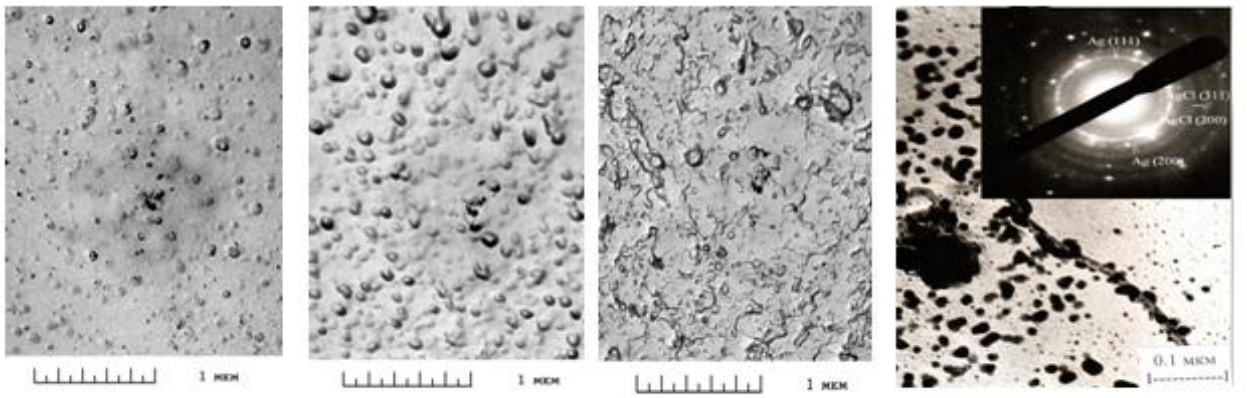


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии ФХКС (поверхности скола центральной части (а–в)) с галогенидами серебра (а); с галогенидами серебра и меди (б); с галогенидами серебра и церия (в); образцов ФХКС (периферийной части) с областями, образованными галоидосеребряной фазой, и дифрактограмма (на врезке) от этой фазы (г) [2, 4–5]

По данным рентгенофазового анализа исследованные образцы ФХКС содержат небольшие следы кварца (≤ 0.1 %) и, главным образом, нанокристаллы AgBr (PCPDFwin,

06-0438), AgBr (DatabasePDF-2 79-0149) и KBr (PCPDFwin, 04-0531) [4–6].

Согласно исследованиям ФХКС с помощью ИК спектроскопии (рисунок 2) выявлены следующие полосы, связанные со структурными группами соединений серебра, а также сенсибилизаторов [4]. Плечи при 1320–1316 и 1100–1088 $см^{-1}$ становятся шире, что говорит о взаимодействии между AgCl/Ag частицами и матрицей стекла. Полоса при 860–848 $см^{-1}$ указывает на некоторое влияние AgI на структуру стекла. Полоса при 536–528 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям Ce–O связей. Острые пики в диапазоне 560–400 $см^{-1}$ показывают связи галогенидов меди (CuCl, CuBr, CuI). Полоса при 564–560 $см^{-1}$ связана с поглощением Cu(II)-O связей и колебанием Ag–O связей [7–8]. Полоса при 940–932 $см^{-1}$ связана с существованием Ce–O–H групп [9].

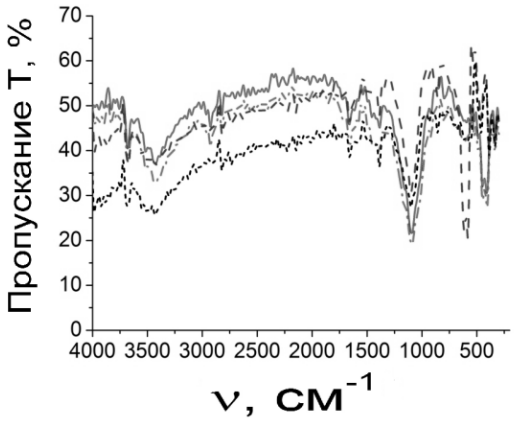


Рис. 2. ИК спектры пропускания стекол: КС (штрих-пунктирная кривая); ФХКС с галогенидами серебра (пунктирная кривая); ФХКС с галогенидами серебра и меди (сплошная кривая); ФХКС с галогенидами серебра и церия (штриховая линия) [4]

Важным результатом является впервые установленный факт, что при УФ облучении образцов ФХПС и ФХКС происходит выделение металлических наночастиц (5-20 нм) и кластеров серебра в диэлектрической матрице, которое сопровождается эффектом поверхностного плазмонного резонанса [2, 5, 10–11].

Методом оптической спектроскопии определены плазмонные полосы поглощения наночастиц серебра и изменение спектров оптической плотности в зависимости от времени лазерного воздействия (рисунок 3). У необлученного образца существует только одна полоса поглощения (λ = 390–400 нм) [2, 5, 10–11]. После УФ облучения оптическая плотность увеличивается тем больше, чем дольше лазерное воздействие [5, 10]. Пики при λ = 374–376, 386–388 нм являются характерными для плазмонного резонанса крупных кластеров серебра (типа Ag_{14}^{2+}) [10]. Пик с низкой интенсивностью при λ = 450–670 нм и длинноволнового крыла (λ = 650–800 нм), может свидетельствовать об эллипсоидальной форме наночастиц серебра или их агрегации при коагуляции [10].

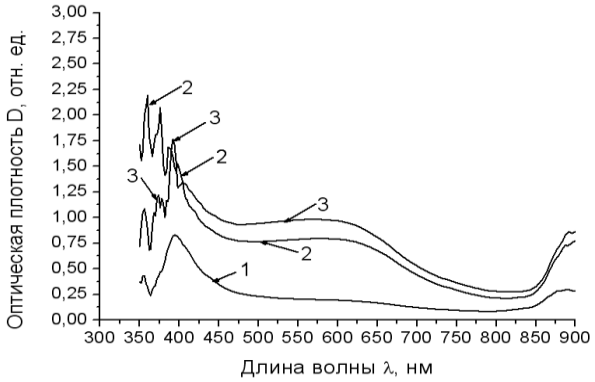


Рис. 3. Спектральные зависимости оптической плотности ФХКС: до (1) и после (2, 3) УФ лазерного воздействия (λ=355 нм, P = 26.5 мВт). Длительность воздействия, с: (2) – 180, (3) – 300 [7].

Показано, что синтезированные ФХПС и ФХКС можно использовать в качестве метаматериалов для формирования плазмонных наноструктур при воздействии лазерного излучения [12].

Авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т.Г. Костыреву, Л.Ф. Дикую, Л.Н. Куриленко, Л.А. Доронину (за проведение химического анализа стекол), И.Н. Анфимову, И.А. Дроздову, Г.Ф. Головину (за помощь при проведении исследований).

Работа частично выполнена в рамках проектов по Программам фундаментальных исследований Президиума РАН (Подпрограммы "Наноматериалы", "Физика и технология наноструктур") и ОХНМ РАН (Подпрограмма "Стекло-материалы различного назначения").

Литература

1. Мазурин, О.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин [и др.]. – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
2. Гирсова, М.А. Структура и оптические свойства фотохромного кварцоидного стекла, легированного галогенидами серебра / М.А. Гирсова, И.А. Дроздова, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 2. – С. 229–234.
3. Цехомская, Т.С. Фотохромные кварцоидные стекла, активированные хлоридом серебра / Т.С. Цехомская , Г.П. Роскова , Е.Г. Вильцен , И.Н. Анфимова // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18. – № 1. – С. 130–138.
4. Girsova, M. A.Infrared studies and spectral properties of photochromic high silica glasses / M.A. Girsova, G.F. Golovina, I.A. Drozdova, I.G. Polyakova, T.V. Antropova // Optica Applicata. – 2014. – V. 44. – N 2. – P. 337–344.
5. Antropova, T. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides / T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – V. 401. – P. 139–141.
6. Голубков, В. В. Исследование фотохромных серебросодержащих кварцоидных стекол рентгеноструктурными методами / В. В. Голубков, М. А. Гирсова, П. А. Онущенко, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 6. В печати.
7. Darezereshki, E.A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration $CuSO_4$ solution / E. Darezereshki, F. Bakhtiari // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. – 2011. – Vol. 47. –N 1. – P. 73–78.
8. Coelho, J. Development and Characterization of Ag_2O-Doped ZnLB Glasses and Biological Assessment of Ag_2O–ZnLB–Hydroxyapatite Composites / J. Coelho [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 95. – N 9. – P. 2732–2740.
9. Asgari, N. Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO_2/Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of Xylene at Low Temperature / N. Asgari, M. Haghighi, S. Shafiei // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2013. – Vol. 32. – N 3. – P. 587–597.
10. Гирсова, М. А. Оптические свойства фотохромных высококремнеземных стекол / М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, Г.К. Костюк, И.Н. Анфимова, М.М. Сергеев // Сборник трудов X Международной конференции «Прикладная оптика–2012» (15–19 октября 2012 г., Санкт-Петербург). – Т. 2. – С. 158–161.
11. Girsova, M. A. Synthesis and properties of photochromic quartz-like glasses / M.A. Girsova, I.N. Anfimova, T.V. Antropova, O.A. Pshenko // Book of Abstr. 17 th International Zeolite Conference “17th IZC” (7–12 July 2013, Moscow). –M. – 2013. – P. 196.
12. Костюк, Г. К. Локальное лазерно-индуцированное изменение спектральных свойств в объеме фотохромных пористых силикатных стекол, легированных галогенидами серебра и меди / Г.К. Костюк, М.М. Сергеев, М.А. Гирсова, Е.Б. Яковлев, И.Н. Анфимова, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 4. – С. 551–557.

ПОШАГОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ИХ СОСТАВА И СОВЕРШЕНСТВА

[1] Иванова Е.В., [1] Гурин В.Н., [1]Волков М.П., [2]Кузанян А.С., [2] Кузанян АА, [1] Макеев К.М., [1] Деркаченко Л.И.

[1]Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021

[2] Армения, Институт Физических Исследований Национальной Академии Наук Республики Армения, Аштарак, 0203

vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Аннотация. Показано изменение анализируемого состава игольчатых монокристаллов новых сложных полиэлементных твёрдых растворов гексаборидов РЗМ пошаговым методом через 100 микрон от одного края образцов к другому. Сделаны выводы о том,

что подобная аттестация должна сопровождать все исследования и практическое использование любых материалов, главным образом кристаллических.

Ключевые слова: пошаговый химический анализ, твёрдые растворы гексаборидов РЗМ

Annotation.The change ofthe composition ofthe analyzedneedlesingle crystalsof complex newpolyelementsolid solutionshexaboridesREMstep-by-stepthrough themethodof 100 micronsfrom one endto the othersamples. The conclusionsthatsuchcertificationmust accompanyall researchand practical use ofany material, mostly crystalline.

Keywords: step-by-step chemical analysis, solid solutionshexaboridesREM

В последнее время ведутся интенсивные работы по поиску новых и улучшению известных термоэлектрических материалов, которые используются в самых различных областях науки и техники. Одним из важных и интересных направлений использования термоэлектриков является создание приборов-тестеров ультрафиолетового и рентгеновского излучений [1,2]. В настоящей работе исследуются новые материалы для таких приборов, основанные на гексаборидах РЗМ. В частности, сложные полиэлементные твёрдые растворы этих гексаборидов исходного (до синтеза) состава $La_{0.5}Ce_{0.1}Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Eu_{0.1}B_6$. От постоянства состава и совершенства кристаллической структуры таких материалов зависит точность данных, длительность и постоянство работы изготовленных из них устройств и приборов.

Монокристаллы вышеуказанных твёрдых растворов получали методом массовой кристаллизации из растворов в расплаве металлов [3]. Для химического анализа и проверки однородности этих монокристаллов был использован пошаговый (step-by-step) анализ. С помощью микрозонда CAMEBAX-MICROBEAM с WDXанализатором (20 КэВ, 20 мА, все Ln - по K_α, кроме Sm и Eu (K_β), а эталоны - $Ln(PO_4)$ было установлено наличие в полученных монокристаллах всех исходных элементов. Точность определения ~ от 2 (при 0,5-0,1 ат. доли) до 10 относит. % (при 0,01ат.доли).

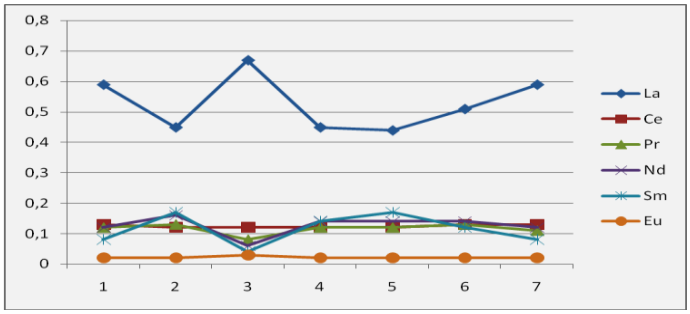


Рис. 1. Ход изменения состава 7 монокристаллов полиэлементных твёрдых растворов гексаборидов РЗМ. Наибольшие изменения наблюдаются у La.

На Рис.1 схематически показан ход изменения состава монокристаллов.

Видно, что практически у всех у них этот ход почти одинаковый, хотя количественные различия имеются у каждого кристалла. Можно предположить, что такой ход является отражением взаимного расположения редкоземельных атомов в кристаллической структуре полиэлементных твёрдых растворов гексаборидов РЗМ. Ещё более наглядными являются результаты пошагового химического анализа (с интервалом-шагом 100 μ), который проведён на трёх игольчатых монокристаллах правильной огранки. Его результаты представлены на Рис. 2.

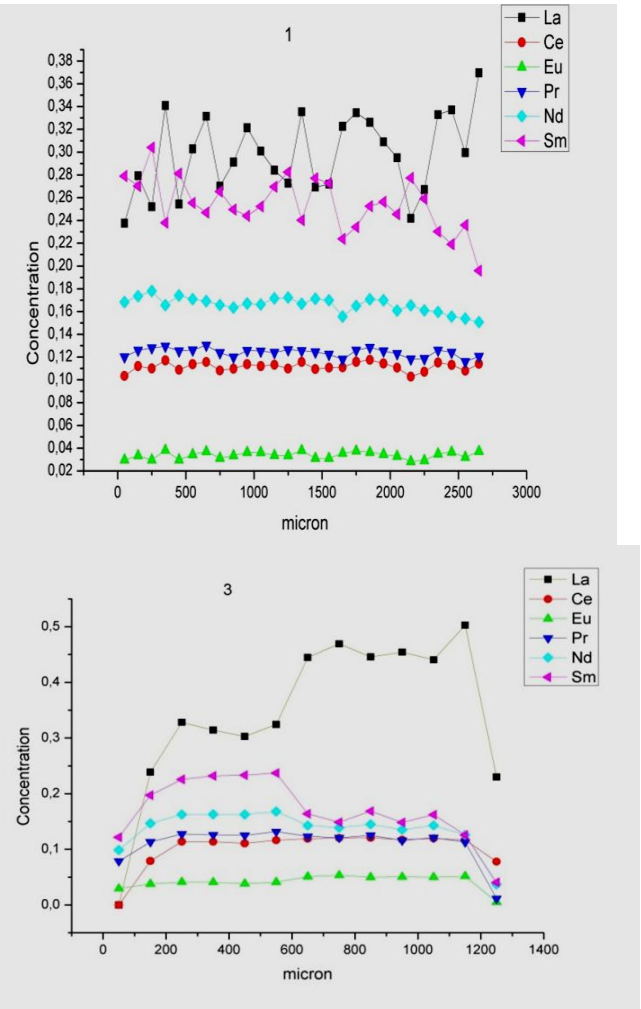


Рис. 2. Пошаговый анализ кристаллов 1, 2 и 3. В кристаллах 1 и 2 наблюдается уменьшенное количество La (в пределах ~ 0.24 - 0.45 вместо ~ 0.5 моля или ат. доли). В кристалле 3 заметно увеличение содержания La вплоть до 0.5 моля (хотя и не по всей длине кристалла). Возможны различные причины скачка концентрации La: микронарост, микротрещина, перетравленный кислотой участок и др.

Видно, что во всех 3-х кристаллах содержание Eu минимально, а La – максимально. При этом пошаговые изменения у Eu незначительны, в то время как у La они достигают больших величин.Обращает на себя внимание почти симбатное и достаточно ровное по всей длине кристаллов количественное изменение содержания Ce и Pr во всех кристаллах, при этом Nd также практически повторяет их ход при несколько увеличенном своём содержании. Особо следует отметить резкие изменения содержания Sm.Объяснить это пока сложно. Можно предположить, что некоторые его атомы проявляют валентность, отличную от 3 и это сказывается на содержании элемента. В то же время разброс содержания La достигает ещё больших значений, хотя La никогда не изменяет свою валентность (+3). Общее объяснение большого разброса содержания элементов заключается в нестационарности процесса массовой кристаллизации, с помощью которого получаются кристаллы. Нестационарность связана с различными температурно-концентрационными условиями в различных участках объёма расплава, с различными

размерами, подвижностью и устойчивостью кластеров с участием различных лантаноидов и другими кинетическими факторами.

Пошаговый анализ является одним из надёжных методов контроля состава, структурного порядка и совершенства монокристаллов любых веществ, т.е. всего того, от чего зависит стабильность всех свойств.Многие вещества, соединения и материалы на их основе изменяются во времени и в этом случае пошаговый анализ особенно важен, так как помогает установить пределы пригодности материалов для различных целей. В отдельных случаях такой анализ может уточнить направление роста монокристалла.

Ранее пошаговые измерения состава были проведены в работах [3,4]. Эти исследования показали, что пошаговая аттестация гексаборидов РЗМ, как перспективных материалов для создания однофотонных тестеров рентгеновского и ультрафиолетового излучений имеет особое значение как метод характеризации однородности материала как в виде плёнки, так и в виде монокристалла.

Рассмотренный выше новый материал – полиэлементный твёрдый раствор гексаборидов РЗМ является перспективным и интересным материалом. Даже изученные первые характеристики и свойства уже свидетельствуют об этом. Так период решётки его меньше (a= 4.1502(6) Å), чем у чистого LaB_6 (a=4.1563(6)Å), а его микротвёрдость выше (H_K= 23.3 GPa) , чем таковая у чистых гексаборидов (H_K= 19.2-22.5, среднее 21.1 GPa) каждого из РЗМ, входящего в этот полиэлементный твёрдый раствор.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (Российская Федерация) и ГКН МОН РА (Армения) в рамках совместных научных программ **15-53-05047** и **15RF-018** соответственно.

Литература

1. Gulian, K .Wood, D. VanVechten, G. Fritz, H.-D. Wu, S. BounakK.Bussman, K. Winzer, S. Kunii, V. Gurin,M. Korsukova, C. Mitterer,M.Carlsson, F. Golf,A. Kuzanyan, G.Badalyantz,S. Harutyunyan, S. Petrosyan, V. Vardanyan, T. Paronyan, andV. Nikoghosyan. Current state of the art of thedevelopment of QVD detectors, Nuclear Instruments and Methods in PhysicsResearch (Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.), Section A(520)(2004) 36-40.
2. Vladimir N Gurin, Ulrich Burkhardt and Yuri Grin, Binary immiscible metal systems for preparation of borides, Proc. 16 Int. Symp. “Boron, Borides and Related Materials”, Journal of Physics: Conference Series, 176, N 1 (2009) 012012.
3. Kuzanyan, V. Kuzanyan, G. Badalyan, V. Nikogosyan, M. Konovovalov, V. Gurin, U. Burkhardt, and Y. Grin, X-Ray Mikroanalisis of CeB_6 Crystals withroudh Surfaces, Laser Physics 2011, International Journal of Modern Physics:Conference Series, Vol.15 (2012) 67-75.
4. Vladimir Gurin, Armen Kuzanyan, Georgi Badalyan, Vahagn Petrosyan, Michail Konovalov, Ulrich Burkhardt, and Juri Grin, Chemical compositiontopography in REM hexaboride crystals obtained by various solution-melt methods, Solid State Sciences**,** 14 (2012) 1705-1709.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫNa_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3

Конон М. Ю., Столяр С. В., Антропова Т. В.

Россия, Институт химии силикатов Российской Академии наук (ИХС РАН)

marina-konon@mail.ru

Стекла системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 различных составов используются для получения полупроводниковых волокон [1], стеклянных эмалей [2] и в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов [3]. Также они являются перспективными материалами для использования их в медицине [4], оптоэлектронике [5] и для синтеза термостабильных пористых магнитных матриц [6].

Данная работа является продолжением начатых нами ранее [7, 8] исследований физико-химических свойств стекол системы $8Na_2O$-$(22-x)B_2O_3$-$70SiO_2$-xFe_2O_3, где x меняется от 0.3 до 10 мол. %. Было показано, что после термообработки по режиму 550 °С, 144 ч в этих стеклах, при наличии Fe_2O_3 от 0.3 до 6 мол %,формируется двухкаркасная ликвационная структура с кристаллическими включениями магнетита (Fe_3O_4), количество которого растет по мере увеличения содержания оксида железа.

Известно, что из стекол, обладающих ликвационной структурой с взаимопроникающими фазами, путем выщелачивания их в растворах минеральных кислот можно получить так называемые пористые стекла (ПС), которые находят широкое практические применение в самых различных областях [9]. Нагрев ПС до температуры порядка 800 – 900 °С вызывает смыкание пор, усадку изделия и превращение ПС в кварцоидное стекло (КС) [10, 11], близкое по свойствам к плавленому кварцу. Стекла такого типа применяются для получения довольно широкого ассортимента изделий: колб, пробирок, чашек, лотков, тиглей, трубок для бактерицидных ламп, пластинок, штабиков, стекловолокна и др.

Ввиду наличия взаимопроникающей двухкаркасной структуры в стеклах системы $8Na_2O$-$(22-x)B_2O_3$-$70SiO_2$-xFe_2O_3, формирующейся при определенных режимах термообработки, представляло интерес изучить возможность получения из них ПС, а также КС на их основе.

Режимы синтеза, результаты химического анализа, дилатометрических измерений, а также данные рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для двухфазных стекол описаны в [7].

Синтез ПС проводили по технологии, приведенной в [8]. Далее для получения КС образцы спекали при температуре 870 °С до полного схлопывания пор. Линейная усадка образцов составляла ≈ 11 %.

В работе исследована кинетика выщелачивания двухфазных стекол в 3 М растворе HCl при кипячении. Параметры структуры ПС исследовали методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 К ($S_{уд.}$) и весовым методом (пористость W).Сравнение полученных данных проводили со стеклом без железа состава $8Na_2O$-$22B_2O_3$-$70SiO_2$ (далее 8/70). Химический анализ компонентов исходных ПС (см. таблицу) проводили по стандартным методикам [12]. Вязкость КС измеряли на кварцевом дилатометре - вискозиметре методом изгиба на штабиках размерами 33×2.5×2.5 мм в интервале 10^{11} – 10^{13} Пз. При проведении эксперимента регулировку и измерение температуры осуществляли с точностью ± 1 °С. Погрешность определения вязкости ± 0.05 lg(η, Пз). Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры в исследованном интервале температур имели линейный характер и хорошо апроксимировались уравнением

$$Lg\eta = A + B/T,$$

из которого была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_η) (см. таблицу).

В ходе исследования химической устойчивости двухфазных стекол с 70 мол. % SiO_2 в растворах HCl было обнаружено, что при увеличении содержания Fe_2O_3 выход компонентов нестойкой фазы в раствор замедляется, а при 10 % Fe_2O_3 вовсе прекращается.

Сквозному выщелачиванию с получением выживающих ПС пригодны составы с добавкой Fe_2O_3 от 0.3 до 4 мол. %, (которые были взяты для дальнейшего спекания для синтеза КС). При этом Fe_2O_3 в ПС остается лишь в виде сотых долей процента, т.е. в виде примесей, что свидетельствует о том, что оксид железа входит в нестойкую фазу. Кристаллические включения магнетита, по-видимому, также формируются в каналах нестойкой фазы. При этом пористость и средний диаметр пор этих стекол превышает такие характеристики для ПС на основе стекла 8/70. Стекла, содержащие 6 – 10 мол. % Fe_2O_3 в разрезе 70 мол. % SiO_2 для синтеза ПС непригодны.

Из таблицы видно, что для стекол, содержащих до выщелачивания 2 и более мол. % Fe_2O_3, величина T_{13} (которая с некой погрешностью может быть приравнена к T_g [13]) на 30 – 40 ° выше, чем у стекла без железа. В составах КС Fe_2O_3 присутствует лишь в виде примесей, однако T_{13} и, соответственно, термостойкость таких КС выше, чем у КС, полученного на основе стекла 8/70.

Таблица. Состав и параметры пористой структуры полученных ПС, а также энергия активации вязкого течения (E_η) и T_{13} для КС на их основе.

Стекло*	Состав ПС По анализу Мол. %				Каж. Плотность, $\rho_{каж}$, г/см^3	Параметры пор			КС	
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3 Вал.		Уд. Пов. $S_{уд}$, м^2/г	Пористость W, см^3/ см^3	$D_{ср}$. Расч., нм	T_{13}, °C	E_η, эВ
8/70**	95.53	4.22	0.25	-	-	260.0	0.26	1.7	743	3.62
8/70-0.3	96.61	3.18	0.21	-	1.5469	124.5	0.35	6.1	745	3.35
8/70-2	96.57	3.18	0.24	0.01	1.4865	174.5	0.36	4.5	785	3.51
8/70-3	91.96	7.68	0.30	0.05	1.5398	201.8	0.39	4.3	775	3.41
8/70-4	96.91	2.84	0.24	0.01	1.4735	183.7	0.35	4.6	785	3.60
8/70-6	77.49	10.09	8.49	3.93	1.9849	60.1	0.29	3.0	-	-
8/70-8	73.00	12.99	6.40	7.60	2.4214	4.9	0.19	-	-	-
8/70-10	70.32	12.28	7.54	9.86	2.5067	-	0.18	-	-	-

* Числа в обозначении стекла соответствуют: первое – содержанию оксида натрия в исходном двухфазном стекле, второе через дробь – оксида кремния, и последнее через дефис – содержанию Fe_2O_3 по синтезу. мол. %.

** по данным [9].

Показано, что введение Fe_2O_3 в состав исходных двухфазных натриевоборосиликатных стекол повышает их химическую устойчивость, а также увеличивает значения пористости и среднего диаметра пор у ПС на их основе. Добавка оксида железа также повышает термостойкость КС, полученных на основе стекол системы $8Na_2O$-(22-x)B_2O_3-$70SiO_2$-xFe_2O_3. Следовательно, оксид железа не является вредной примесью в таких материалах, если не предъявляются дополнительные требования по оптическим характеристикам.

Авторы выражают благодарность Костыревой Т. Г., Дикой Л. Ф. и Куриленко Л. Н. за химический анализ полученных стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований (РФФИ) (проект № 15 – 03 – 06258а).

Литература

1. ShunF., ZhouS., ChanF. ElectricalpropertiesofglassintheNa_2O-B_2O_3-FeO_n-SiO_2 system // JournalofNon-crystallinesolids. 1982. V. 52. N 1-3. P. 435-445.
2. Кручинин Ю. Д., Булер П. И., Шведчикова Т. В. Влияние оксидов железа на структуру и свойства натриевоборосиликатных эмалей. // Стекло и керамика. 1990. № 9. С. 23 – 24.
3. Jeoung J.-S., Howard P., Weinberg M. et al. Effect of Oxidation state of iron on phase separation in sodium silicate glass // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N8. P. 1859-1864.
4. Amirahmadi Z., Marghussian V. K., Beitollahi A. et al. Magnetite nanoparticles prepared by the crystallization of Na_2O-Fe_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 3195-3199.
5. Dantas N., Ayta W., Silva A. et. al. Magnetic and optical investigation of $40SiO_2$-$30Na_2O$-$1Al_2O_3$-(29-x)B_2O_3-xFe_2O_3 glass matrix // Solid State Sciences. 2012. V. 14 P. 1169-1174.
6. Pshenko O.A., Drozdova I.A., Polyakova I.G. et al. Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. N. 2. P. 167–172.
7. Конон М. Ю., Столяр С. В., Дикая Л. Ф. и др.Физико-химические свойства стекол системыNa_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3в разрезе 8 Na_2O/70 SiO_2// Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1.С. 160 – 166.
8. Konon M., Anfimova I., Kostyreva T., Antropova T. Chemical durability investigation of phase-separated Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 glass suitable for new porous matrices Abst. 6th FEZA Conf. “Porous systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions”. Leipzig. Germany. 2014. P. 278.
9. Антропова Т. В., Калинина С. В., Костырева Т. Г. и др. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25 – 41.
10. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под.ред. Б. Г. Варшала. Л.: Наука. 1991. 256 с.
11. Антропова Т.В.. Дроздова И. А.. Василевская Т. В.и др. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 154.
12. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Попова Н. П. и Столяровой И. А. М.: Недра. 1974. 248 с.
13. Мазурин О.В. Стеклование. Л.: Наука, 1986. 158 с.

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИЗ КАНАЛЬНЫХ КЛАТРАТОВ

Кочеткова Е.М.[1], Макаров Б.П.[2], Зломанов В.П.[2]

[1]Российская Федерация, Геологический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, bjaka.katja@gmail.com

[2]Российская Федерация, Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, brsmakarov3@gmail.com, zlomanov1@mail.ru

Введение

Соединения включения или клатраты широко распространены в природе и представляют определенный теоретический интерес и практическую ценность. Канальные клатраты позволяют выстроить молекулы и/или ионы гостей в квазиодномерную структуру, что можно использовать при создании нанонитей, нанопроводов и других низкоразмерных наноматериалов на основе оксидов переходных металлов.

Актуальность

Синтез наноматериалов через соединения включения может быть весьма актуален в случае диоксида ванадия (VO_2), который обладает уникальной температурой перехода изолятор – проводник 68^oC [1]. Традиционные методы получения наноматериалов на основе VO_2 включают не менее 4 стадий, завершающие проводятся при температурах 450 – 500^oC. Кроме того, при формировании нанонитей диоксида ванадия традиционным способом при 900 - 1000^oC продукт проявляет широкий порядка нескольких десятков градусов температурный интервал перехода изолятор-металл, что осложняет использование нанонитей в электронной технике [2].

Цель работы

В настоящей работе поставлена задача получить низкоразмерные наноматериалы, содержащие VO_2, через промежуточные соединения включения ванадил-иона в спиралевидные полимерные матрицы. Предположительно синтез можно провести в 2 стадии с использованием неорганических солей ванадил-иона в качестве исходных соединений при более низких температурах. При формировании нитевидных образований на основе диоксида ванадия можно использовать полимерные матрицы, способные выстраивать молекулы и ионы иода в линейный иод-крахмальный комплекс [3, 4]: амилоза, поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС). Обоснование выбора матрицы связано с кооперативным характером связей в иод-крахмальном комплексе, в котором ряд атомов иода приобретает свойства одномерного металла, проявляя слабый парамагнетизм и электронную проводимость [4].

Результаты и обсуждение

Результаты ЭПР-измерений

Сигнал ЭПР ванадил-иона, внедренного в полимерные наноструктурированные полимерные матрицы, содержит 8 компонент, которые возникают как результат сверхтонкого взаимодействия спина единственного неспаренного электрона со спином ядра величиной 7/2. Дополнительное расщепление (рис. 1) может быть обусловлено анизотропией g-фактора и тензора сверхтонкого расщепления [5].

Сигнал ЭПР продуктов внедрения ванадил-иона в амилозу при 77К и комнатной температуре содержит одинаковое количество компонент сходной формы. По-видимому, повышение температуры от 77 до 300 К не приводит к существенному увеличению вращательной подвижности парамагнитных центров (ПЦ), содержащих ванадий. Это согласуется с предположением, что ванадийсодержащие частицы фиксированы внутри канала амилозы, т.е. образуется соединение включения.

Спектры ЭПР продуктов внедрения ванадил-иона в амилозу, ПВП и ПВС имеют одинаковое количество компонент, расстояние между компонентами (сверхтонкое расщепление) и соотношение их интенсивностей схожи. Из этого следует, что внедренный ион ванадила стабилизирован в обеих матрицах в электронном состоянии с одним

неспаренным электроном ($4s^1$). Взаимодействие иона-гостя с матрицами однотипное, несмотря на их разную химическую природу.

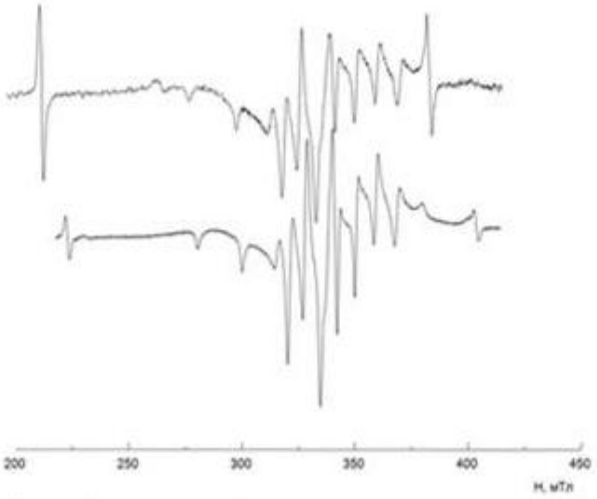


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов внедрения ванадил-иона в амилозу (1) и ПВС (2) при 77 К

Спектр ЭПР исходного поликристаллического сульфата ванадила $VOSO_4$ представляет собой синглет. Подобный сигнал отмечается для ассоциированных ионов, содержащих ванадий [6]. Можно предположить, что в амилозе и ПВС парамагнитные центры (ПЦ), содержащие ванадий, располагаются на значительном расстоянии и не взаимодействуют друг с другом.

Кристаллическая решетка диоксида ванадия выше 68^oC напоминает решетку рутила. Можно предположить, что электронное состояние и геометрия ПЦ в соединениях включения в амилозу и ПВС соответствуют формульной единице VO_2. Из количества ПЦ следует оценка, что в среднем один ПЦ, содержащий ванадий, приходится на 3 витка спиралей амилозы и ПВС. Таким образом, среднее расстояние между ПЦ составляет около 0,9 нм. По-видимому, в среднем на атом ванадия приходится 2 атома кислорода (межъядерное расстояние V=O равно 0,162 нм [7]).

Результаты ИК-измерений

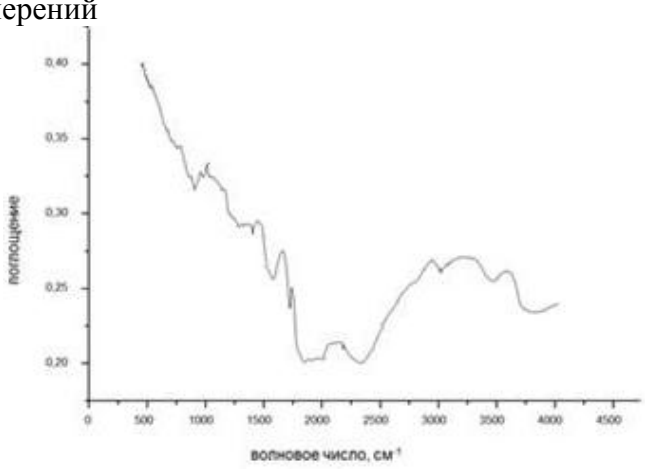


Рис. 2. ИК-спектр продукта взаимодействия ванадил-иона с амилозой

Из ИК-спектра продукта внедрения ванадил-иона в амилозу (рис. 2) следует, что в нем содержатся связи V=O (дублет около 1000 $см^{-1}$) [7], не очень много воды (поглощение в области 3600 $см^{-1}$), не определяется сульфат-ион (нет пика в области 1150 $см^{-1}$). В целом ИК- результаты подтверждают, что ванадий присутствует в соединении включения в амилозу и ПВС в виде формульной единицы VO_2.

Результаты рентгенофазового анализа

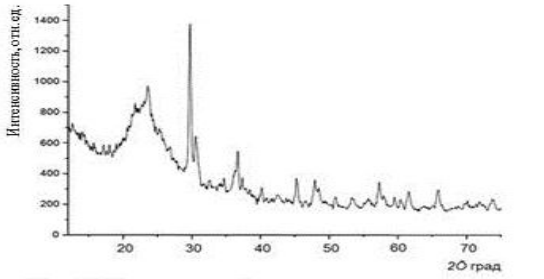


Рис. 3. Рентгенодифрактограмма материала, полученного при нагревании соединения включения ванадил-иона в амилозу при 350°С.

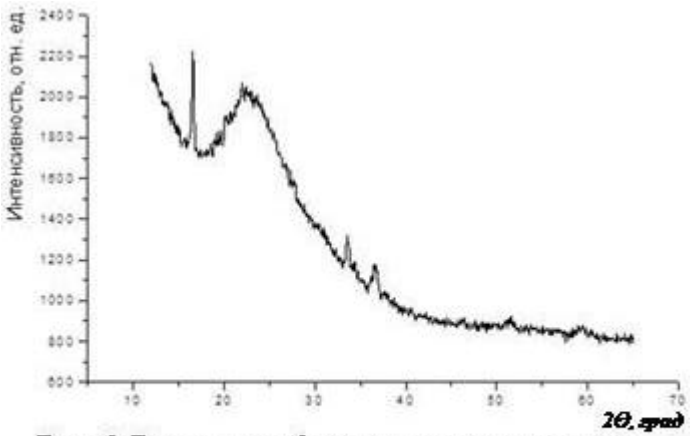


Рис. 4. Рентгенодифрактограмма материала, полученного при нагревании соединения включения ванадил-иона в ПВП при 350°С.

Рентгенограмма соединения включения ванадил-иона в амилозу показывает, что оно имеет аморфный характер. Признаки структурирования появляются при выдерживании образцов ванадил-иона, внедренного в амилозу и ПВП, при 200°С в течение 3 часов. Выдерживание соединения включения в амилозу при 350°С в течении 2 часов на воздухе приводит к продукту, рентгенограмма которого (рис. 3) близка к рентгенограммам нанопленок VO_2, получаемых традиционными методами [8]. Кроме того, она содержит рефлексы, характерные для нанонитей диоксида ванадия.

Полученный образец, по-видимому, не является чистым веществом. Диоксид ванадия, возможно, содержится в нем как в виде нанонитей, так и нанопленок. Важно, что предложенный в работе метод получения позволяет синтезировать низкоразмерные материалы на основе диоксида ванадия.

В ПВП при тех же экспериментальных условиях получается кристаллический материал, рентгенодифрактограмма которого содержит некоторые рефлексы, характерные для пентаоксида ванадия V_2O_5 (рис. 4). В смеси амилозы и ПВП получается продукт, рентгенограмма которого содержит суммарный набор рефлексов. Таким образом, формирование кристаллических продуктов в смеси происходит в каждой матрице независимо от наличия другого полимера.

Выводы

1. Получен низкоразмерный наноматериал на основе диоксида ванадия из неорганической соли через промежуточные соединения включения в наноструктурированные полимеры.
2. Установлено, что при внедрении в матрицу ионов ванадила образуются парамагнитные центры с простейшей формулой, близкой к VO_2. Захваченные ионы располагаются в каналах хозяев на расстоянии друг от друга около 1 нм.
3. Полимер-хозяин в соединении включения способен влиять на кристаллическую структуру получаемого при нагревании материала. Показано, что амилоза является оптимальным хозяином для последующего синтеза низкоразмерного наноматериала на основе диоксида ванадия.

Литература

1. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия В 3 т. Кн. 1 М.: «Академия». 2007, с. 104.
2. Jongsun Maeng et al. Fabrication, structural and electrical characterization of VO2 nanowires. MaterialsResearchBulletin, 2008, V. 43, P. 1649 – 1656.
3. Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: клатратные соединения Соросовский образовательный журнал, 1998, № 2, с. 79-88.

4. Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. Отв. редактор академик А.М.Кутепов. Москва, “Наука”, 2001, стр. 9 - 43.
5. И.Н.Гейфман, И.С.Головина, П.Г.Нагорный ЭПР V4+ в монокристалле α-RbTiOPO4. Физика твердого тела, 1998, т. 40, № 3, С. 534-536.
6. Алтынников А. А. Особенности ассоциирования ионов меди и ванадия в некоторых оксидных катализаторах. Автореф. дисс.канд. хим. наук. Новосибирск – 2010.
7. Chertihin G.V., Bare W.D., Andrews L. Reactions of laser-ablated vanadium atoms with dioxygen, infrared spectra of VO, VO2, OOVO2, and V2O2 in solid argon." J. Phys. Chem. A, 1997, 101, No.28, p.5090-5096.
8. Березина О.Я. Зломанов В.П. Кириенко Д.А. Пергамент А.Л. Татевосян С.С. Яковлева Д.С. Влияние способа изготовления и легирования на свойства пленок оксидов ванадия. Современные проблемы науки и образования, 2013, № 4.

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ КЛАСТЕРНОГО ТИПА С УПРАВЛЯЕМОЙ ТОПОЛОГИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА: ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ СХЕМАХ ФОТОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Кутровская С.В.[1], Ногтев Д.С.[1], Осипов А.В.[1], Антипов А.А.[1], Кучерик А.О.[1], Аракелян С.М.[1], Вартанян Т.[2], Зимин С.[3]

[1]Россия, Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,11stella@mail.ru;

[2]Россия, Санкт-Петербургский Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики;

[3]Россия, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова.

1. Основная проблема современного этапа развития нанотехнологий – огромный объем подчас чисто эмпирической информации и набор фактов (в т.ч. с многочисленными экспериментальными зависимостями и картинками, очень конкретными и в очень узких специфических сегментах исследований), которые не всегда обосновываются в рамках фундаментальных подходов с учетом последних достижений и приоритетов современных ключевых разделов физической науки.

С другой стороны, многие современные «горячие точки» исследований (макроскопические квантовые состояния, локализация и квантовые свойства/состояния света, наноматерия, метаматериалы, устройства фотоники и др.) основываются на фундаментальных явлениях, базовые принципы которых и их следствия были достаточно полно поняты уже давно в нашей стране, но переформулируются и переоткрываются (особенно, на западе) в новых терминах с новыми акцентами на перспективу, что создает иллюзию новых подходов (правда, с учетом огромных современных вычислительных возможностей и уникальной экспериментальной техники). Поэтому обращение к результатам исследований отечественных классиков и последующим достижениям их научных школ – необходимое условие успешного развития нанотехнологий и их прорывных применений.

В настоящей работе акцент делается именно на обсуждении базовых и принципиальных эффектов и явлений, лежащих в основе синтеза наноструктурированных кластерных систем и их уникальных физико-химических свойств, в частности – электрофизических характеристик, которые должны определять возможности

функционального использования подобных структур в системах фотоники и оптоэлектроники разного предназначения (см., например, [1]).

2. При образовании кластеров возможны взаимодействия различного рода – частица-частица, кластер-частица, кластер-кластер. Для кластеров из наночастиц, которые, в свою очередь, состоят из сравнительного небольшого (до нескольких тысяч) атомов, механизмы взаимодействия становятся еще более сложными из-за атом-атомного взаимодействия между элементами отдельных частиц. Все эти взаимодействия имеют свои масштабы проявления (как во времени, так и в пространстве), зависят от размеров, формы, расположения кластеров и их схемотехнической организации. Особое значение имеют результаты по наноструктурированию слоев на поверхности подложки, происходящему при осаждении частиц из лазерно-индуцированной плазмы по механизму лазерной абляции. В этом последнем случае основной механизм – взаимодействие отдельных атомов в пылевой и/или кластерной плазме. При этом можно говорить о трех типах эффектов, которые возникают в наноструктурированных материалах и отличают их от исходных массивных образцов.

Первое, – это квантоворазмерные эффекты для нанообъектов с размерами, сравнимыми с длиной волны де-Бройля $\lambda_{дБ}$, что проявляется для наноструктур размером менее 10 нм с высокой плотностью их массивов (не менее 10^{11} $см^{-2}$).

Второе, – поверхностные эффекты, приводящие к новым электронным и фононным состояниям из-за сильно развитой поверхности, большой площади раздела фаз и прочности их границ раздела, способствующей увеличению стойкости наноструктур к деформациям.

Третье, – эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства материалов и их уникальные свойства.

Все эти явления, относящиеся к классу коррелированных состояний системы, проявляются в различных условиях и приводят к разным эффектам, но мы рассмотрим только пример электропроводимости нанокластерных полупроводниковых структур на твердой подложке с микроконтактами. Это позволяет обсуждать возможности реализации высокотемпературной сверхпроводимости в кластерных системах и выявлять тенденции ее проявления в зависимости от топологии наноструктурированных полупроводниковых образцов с пониженной размерностью.

При этом мы использовали лазерный синтез полупроводниковых наночастиц PbTe и их агрегацию в кластеры методами как прямой лазерной модификации тонких пленок (предварительная преподготовка образцов), так и лазерной абляции с последующим их осаждением на твердую подложку вещества, помещенную в коллоидную жидкость.При воздействии непрерывного лазерного излучения полученные наночастицы являлись квантовыми точками. Оптическими и электрофизическими свойствами таких структур можно управлять в эксперименте, что дает возможность создавать элементы и устройства оптоэлектроники и фотоники на новых физических принципах.

3. Нами использовалась лазерная абляция в поле непрерывного лазера (λ=1.06 μm, интенсивность – до 10^6 $Вт/см^2$). Это позволило индуцировать поверхностные полупроводниковые кластерные наноструктуры на подложке с электрическими транспортными свойствами в условиях проявления квантового туннельного эффекта, а также прыжковой проводимости при реализации скачкообразного перехода электронов из связанного состояния в свободное (оболочная модель кластеров). Конкретный режим электропроводимости определяется тремя факторами: характерными размерами контакта, топологией образующихся микро- наноструктур и собственной электропроводностью массивного образца материала (она определяет характерный размер $\ell_{\text{неупр.}}$ рассеяния электронов на фононах).

На рис. 1 показана геометрия изолированного микроконтакта – электропроводящего участка – на твердой поверхности (слева): D, H – поперечные размеры, определяющие

сечение участка проводника, L – продольный размер по направлению распространения тока; $\vec{E}$ – направление приложенного электростатического поля.

На вкладке (справа): спонтанные каналы баллистической электропроводимости для зернистой структуры слоя полупроводникового образца (показаны одноэлектронные/оптимальные транспортные пути (1) и сумарная картина проводимости по совокупности траекторий в поперечном сечении (2)).

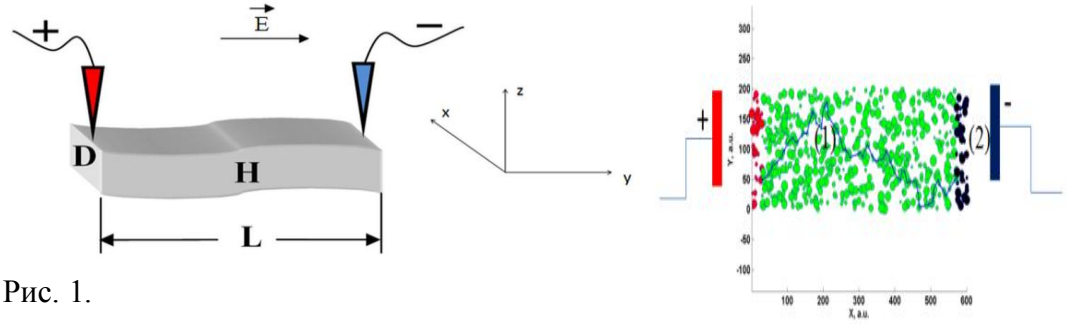


Рис. 1.

На рис. 2, 3 представлены полученные результаты по измерению вольт-амперных характеристик для разных условий эксперимента при использовании предварительно приготовленных образцов с бимодальным распределением наночастиц по поверхности.

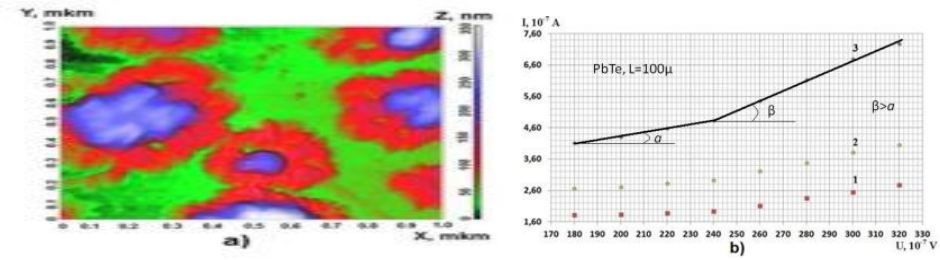
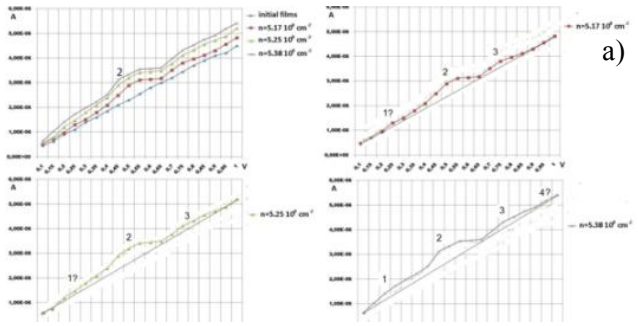


Рис. 2.

Рис. 2,а – показывает АСМ-изображение осажденных (PbTe)-кластеров; рис. 2,б – собственно вольт-амперные характеристики для разных средних размеров кластера (*a*) и среднего расстояния между кластерами (d), соответственно: (1) 120нм и 20нм; (2) 210нм и 8нм; (3) 120нм и 8нм. Туннельный эффект электропроводимости реализуется для случая (3).

На рис. 3 представлены результаты по обнаружению прыжковой проводимости для разных концентраций наночастиц на подложке (показано сбоку). При этом ее возникновение носит универсальный характер – проявляется как при измерении электросопротивления в продольном направлении (рис. 3а), так и в поперечном (рис. 3б), и зависит только от топологии проводящего слоя (постоянной для данного образца). Цифрами на кривых отмечены номера скачков, ассоциированных с электронными оболочками кластерных систем.



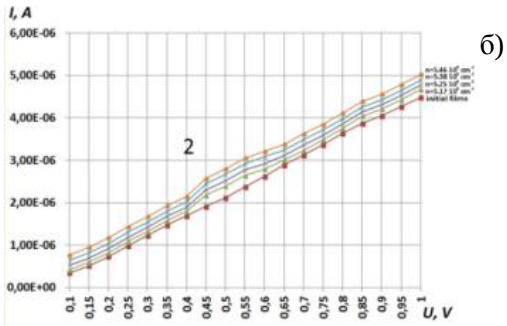


Рис. 3.

4. В дальнейшем предполагается провести более детальное изучение корреляции между топологией наноструктуры и ее функциональными и динамическими свойствами, а также оптическими характеристиками полученных нанокластерных структур в условиях проявления квантовых макроскопических эффектов, в т.ч. – тенденцией к высокотемпературной сверхпроводимости. Необходимые условия возникновения обсуждаемых квантовых коррелированных состояний в кластерных системах: $a < \ell_{\text{неупр.}}$, $d<\lambda_{\text{дБ}}$.

Решение существующих здесь проблем должно позволить ответить на современные вызовы по созданию новых гибридных (оптика/фотоника + электроника) элементов с заданными свойствами (как функциональными, так и конструкционными), в т.ч. для задач квантовой обработки информации, на базе технологий современной фемтонанофотоники путем лазерного синтеза нано- и микроструктур с изменяемой топологией на поверхности различных материалов (ср. с [1]).

Литература

1. Введение в фемтонанофотонику: фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов: учебное пособие / С.М. Аракелян, А.О. Кучерик, В.Г. Прокошев, В.Г. Рау, А.Г. Сергеев; под общ.ред. С.М. Аракеляна. – М.: Логос, 2015. – 744 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Леонов А.В., Лысенков А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Раваев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, madflame@list.ru

Введение

Радиопоглощающие материалы - это композиционные материалы, которые, благодаря своему составу и структуре, обеспечивают эффективное поглощение энергии электромагнитного характера в некотором диапазоне радиоволн.

Радиопоглощающие материалы находят свое применение в основном в оборонной промышленности для маскировки средств вооружения и военной техник, а так же СВЧ электронике, в радиотехнической аппаратуре, и в тех случаях, когда просто нужно снизить электромагнитное излучение.

В данной работе проведены исследования композиционного радиопоглощающего материала «SIC-сталь».

Материалы и методики

Объектом исследования был композиционный материал "карбид кремния (SiC)–сталь". Компонентами являлись карбид кремния зеленый 64С и металлический порошок, 10 % по массе составила керамическая связка. Также для того чтобы вся смесь держалась до обжига добавляют 3% от общей массы смеси декстрина в качестве связующего вещества, который во время обжига выгорает. Образцы изготавливались методом полусухого двустороннего прессования. Использовались различные прессформы с размерами 23х10мм, 30х4мм и другие. Нагрузка при прессовании составляла 30,50,100,150,200 МПа. Обжиг проводился в муфельной печи при температуре 1100, 1150, 1200, 1300^{o}С в течение разного времени. Проводились исследования диэлектрических характеристик материала. Размер образцов при измерении составляет 10х23х5мм.

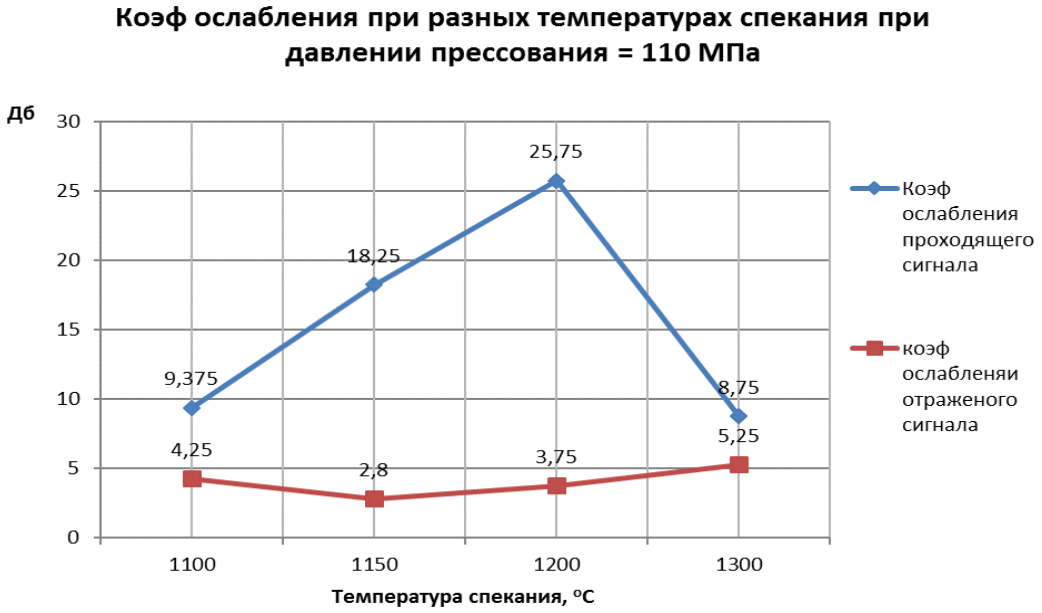
В качестве оценки механических свойств принято напряжение при трехточечном изгибе образца. Размер образца 4,5х4,5х40мм. Испытания проводились на установке Instron 3382.

Результаты и их обсуждение

В результате исследований были получены данные по диэлектрическим характеристикам материала (уровень ослабления проходящего сигнала, и уровень ослабления отраженного сигнала).Измерения проводились на установке КСВН Я2Р-67 и более современной установке Р2-137. Результаты измерений на обоих устройствах одинаковы.

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что оптимальной является температура спекания 1200 ^{o}C. При более низкой температуре (1100 ^{o}C) образцы не обладают достаточными механическими свойствами, из-за низкой скорости диффузионных процессов во время спекания. При температуре 1300 ^{o}C наблюдается ухудшение радиопоглощающих свойств, что отражено на графике 1. Также определено оптимальное время спекания. Скорость нагрева 500 ^{o}C/ч и выдержка при выбранной температуре 2 часа. Уменьшение времени спекания приводит к недостаточному спеканию, а дальнейшее увеличение времени выдержки не приводит к улучшению результатов.

После определения оптимального давления и режима спекания была поставлена задача увеличения механических характеристик материала, при сохранении достаточных радиопоглощающих характеристик. В качестве оценки механических свойств принято напряжение при трехточечном изгибе образца. Испытания проводились на установке Instron 3382.



Состав образца и дисперсность исходных порошков.	Давление прессования, МПа	Напряжение при изгибе, МПа
металлический порошок 160 мкм SiCF150 9,7% К3 2,9% декстрин	100	16,5
-//-	200	23
-//-	250	25
металлический порошок 56 мкм SiCF400 9,7% К3	50	23

Состав образца и дисперсность исходных порошков.	Давление прессования, МПа	Напряжение при изгибе, МПа
2,9% декстрин		
-//-	100	24
-//-	250	28

Было исследовано влияние дисперсности исходных порошков на механические свойства. При применении металлического порошка и порошка SiC дисперсностью 56мкм изгибная прочность образцов увеличилась, по сравнению с порошками дисперсностью 160мкм, при неизменно высоких радиопоглощающих свойствах. Были изготовлены образцы одинакового состава, но с разным давлением прессования. Как видно из таблицы 1 при увеличении давления прочность образцов увеличивается. При очень малом давлении образцы не спекаются. Оптимальным выбран диапазон давлений 100-150 МПа. Увеличение давления нежелательно из-за трудности прессования образцов или заготовок с большой площадью поверхности. Также при увеличении давления прессования до 250 МПа резко ухудшаются радиопоглощающие свойства.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ Ga-Sb, Al-Sb, In-Sb

Малкова И.А., Волгарев Е.А, Ильиных Н.И.

Россия,Уральский технический институт связи и информатики (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики» в г.Екатеринбурге, eireenfox@gmail.com, fs4ugin@gmail.com

Современная электронная техника развивается таким образом, что в сферу активного использования вовлекаются все более сложные полупроводниковые материалы. Наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ $A^{IV}B^{IV}$, которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой электроники. В настоящее время трудно представить разработку и исследование процессов получения полупроводниковых полифункциональных структур сложного состава и строения без предварительного термодинамического рассмотрения. Термодинамические исследования являются основой технологии управляемого синтеза полупроводниковых и других материалов электронной техники для создания на их базе электронных структур. Таким образом, проведение термодинамических исследований является ***актуальной*** задачей. Наряду с задачей получения материалов для микроэлектроники и изучения их характеристик ***актуальной*** является также задача исследования поведения этих материалов в экстремальных условиях, в частности, в агрессивных средах, при высоких или, наоборот, криогенных температурах, повышенных давлениях и т.д. Поэтому ***целью*** настоящей работы является исследование равновесного состава конденсированной и газовой фаз, а так же термодинамических характеристик бинарных расплавов Ga-Sb, Al-Sb, In-Sb в широком интервале температур и составов.

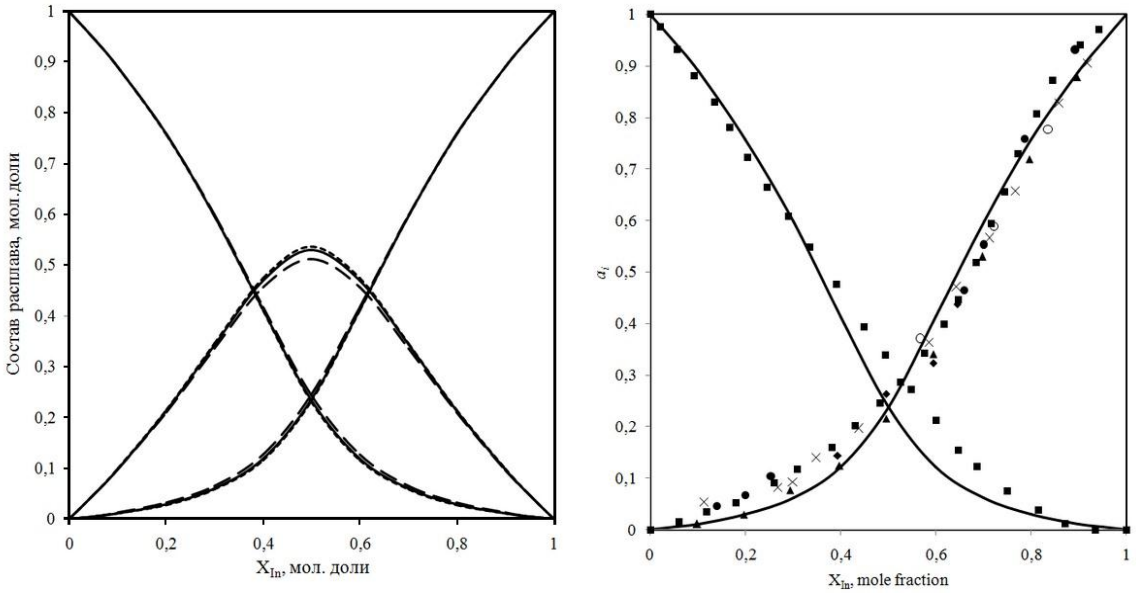
Исследование выполнено с использованием методов термодинамического моделирования (ТМ), программного комплекса TERRA, модели идеальных растворов (ИР) и модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [1 - 3] в исходной среде аргона при общем давлении 10^5 Па. Исследовалась область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию согласно [4]: система Al-Sb: T = 1300 – 1700 К, системы Ga-Sb, In-Sb: T = 1000 - 1600 К, $0 \le x_{Ga(In,\ Al)} \le 1$, где $x_{Ga(In,\ Al)}$ - исходное содержание галлия (индия, алюминия) в расплаве (мол. доли). При моделировании

учитывались термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Ga, Sb, In, Al, Sb_2, Sb_3, Sb_4, In, Al, Al_2, Ar^+, Ga^+, In^+, Al^+ и конденсированных Ga, Sb, Al, In, InSb, AlSb и GaSb.

Построены концентрационные зависимости содержания компонентов расплавов, активностей компонентов при различных температурах. Установлено, что во всех исследованных расплавах наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, что обусловлено наличием ассоциатов.

Максимальные концентрации ассоциатов в расплавах наблюдаются при эквимольных соотношениях элементов, характерных для образования соединений в соответствии с диаграммами состояния [4]. На рисунке 1-а представлены концентрационные зависимости содержания компонентов расплавов In-Sb при различных температурах. Аналогичные зависимости наблюдаются для расплавов Al-Sb и Ga-Sb.

Для активностей компонентов расплавов In-Sb (рисунок 2-б) наблюдается хорошее согласование a_{Sb}с литературными данными [5, 7-9] в области концентраций алюминия 0-0.5, a_{In} - в области концентраций 0.5-1.0.



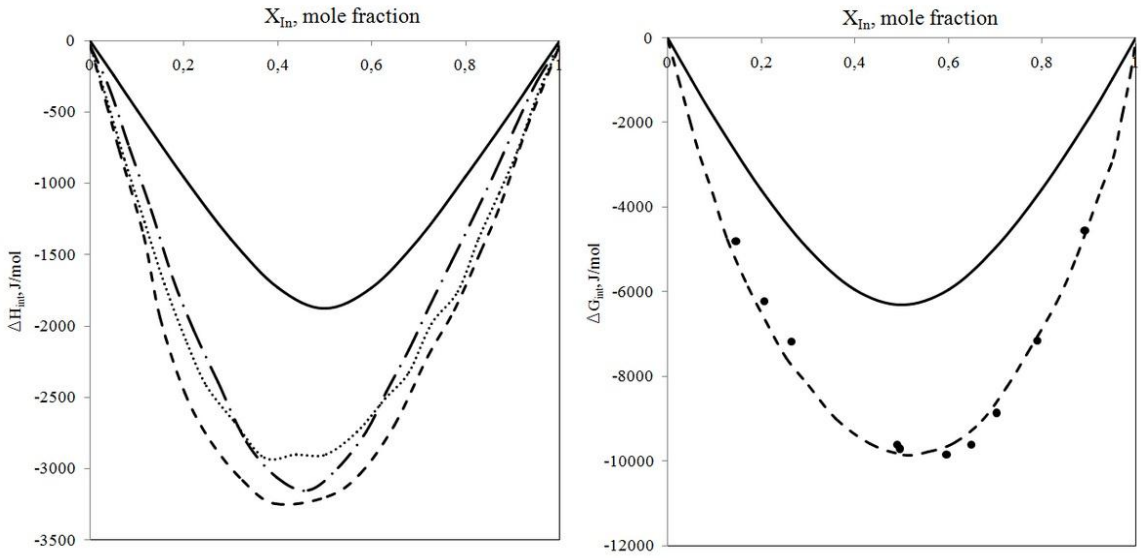
а) б)

Рисунок 1. Концентрационные зависимости содержания компонентов и активностей компонентов при различных температурах для расплавов In-Sb: а) Наши расчеты: — – T = 773 К; ─ ─ – T = 898 К; ─ · ─– T = 1148 К; б)×– данные [8]; ■ – данные [5] при T = 973 К;

● – данные [5] gas reference electrode; ♦ – данные [5] metal reference electrode; ○ – данные [9];

▲ – данные [7]; сплошная линия – наши расчеты при T = 1023 К.

Рассчитаны концентрационные зависимости избыточных интегральных энтропий, энтальпий и энергий Гиббса расплавов Ga-Sb, Al-Sb, In-Sb при различных температурах. Установлено, что все эти зависимости являются немонотонными с экстремумами при эквимольном содержании компонентов расплавов.



а) б)

Рисунок 2. Концентрационные зависимости избыточных: а) интегральных энтальпий для In-Sb: ···– данные [6]; — · —– данные [10]; — —– данные работы [11]; сплошная линия – наши расчеты при T = 1023 K; б) интегральных энергий Гиббса для In-Sb: - - - – данные [10];

● – данные [5] при T = 973 K; сплошная линия – наши расчеты при T = 1023 K.

На рисунках 2-а и 2-б в качестве примера представлены зависимости интегральных характеристик для расплавов In-Sb. Как видно из рисунка 2-а, значения ΔH_{int}, полученные в настоящей работе для расплавов In-Sb, имеют качественное согласование с литературными данными [6, 10 - 11]. Рассмотрены зависимости интегральных характеристик для расплавов Ga-Sb и Al-Sb.

Что же касается ΔG_{int}, имеется качественное согласование наших результатов с литературными данными [5, 10]. Следует отметить, что численные значения ΔG_{int}, рассчитанные в настоящей работе и представленные различными авторами, отличаются. Возможно, это связано с особенностями проведения экспериментов и расчетов различными авторами.

Таким образом, можно сделать **вывод**, что модель идеальных растворов продуктов взаимодействия адекватно описывает термодинамические характеристики расплавов Ga-Sb, Al-Sb, In-Sb.

Сравнение результатов термодинамического моделирования с известными экспериментальными и теоретическими данными показывает, что наблюдается хорошее качественное и количественное согласование значений активностей компонентов и некие расхождения в результатах для избыточных интегральных характеристик расплавов. Возможно, это связано с особенностями проведения экспериментов и расчетов различными авторами.

Полученная информация позволяет прогнозировать свойства изделий из различных материалов, открывает дополнительные возможности для управления процессом получения и формирования продукта с определенными качественными показателями.

Литература

2. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1983. - 263 с.
3. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. - М.: Металлургия, 1994. - 353 с.

4. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение, 2012.С.240-249.
5. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. - American Society for Metals. Metals Park.Ohio, 1986, V. 1, 1987.V.2. - 2224 p.
6. T. J. Anderson. Thermodynamics of solid and liquid group III-V ALLOYS. Ph. D. thesis, Lawrence Berkeley Laboratory, 1980, 292 p.
7. Yazawa, T. Kawashima, and K. Itagaki. Measurements of Heats of Mixing in Liquid Antimony Binary Alloys // J. Japan Inst. Metals, Vol. 32, No. 12, 1968, p. 1288-1293
8. Terpilowski J., Zaleska E., Gawel W. Characterystyka termodynamiczna ukladu stalego tal-tellur. // Roczniki Chemii. 1965. V.39. p.1367-1375.
9. H. Hoshino, Y. Nakamura, M. Shimoji, and K. Niwa. Thermo dynamic Properties of Indium-Antimony and Indium-Bismuth Liquid Alloys // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 69, Is. 2, 1965, p. 114-118.
10. D. Chatterji and J. V. Smith. The Activity of In in Liquid In-Sb Alloys // Journal of The Electrochemical Society Vol. 120 No. 6, 1973, p.770.
11. A.A. Vecher, E.I. Voronova, L.A. Mechkovskii, and A.S. Skoropanov.Determination of the enthalpy of mixing in the Ga-In-Sb and Bi-Sn-Sb systems by differential thermal analysis //Russ.Phys. Chem., 48, 584 (1974).
12. Wittig F.E., Gehring E. Die Mischungswärmen des Antimons mit B-Metallen: II. Die Systeme mit Indium und Thallium // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 71, Is. 1, 1967, p. 29-34.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ ОСТЕКЛЕНИЯ САМОЛЁТА – ЗАДАЧИ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ

Огурцов К.А.[1], Старцев Ю.К.[2]

РФ, [1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт, кафедра теоретических основ материаловедения, ogurtsov_ka@yahoo.com

[2]Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, кафедра физики и химии, startsevyuk@yahoo.com

В настоящее время полностью исключить чрезвычайные происшествия в воздухе вряд ли возможно. Однако за столетие использования авиации как транспортного средства разработаны способы снижения риска воздушных аварий, уменьшения тяжести их последствий. Все основные аспекты обеспечения безопасности, способы оценки и управления рисками, вопросы, связанные с ответственностью должностных лиц за обеспечение безопасности авиаперелётов, описывает руководство по безопасности полетов (БП), разработанное международной организацией гражданской авиации ИКАО [1]. Это руководство постоянно обновляется, поскольку устанавливаются всё новые и новые особенности эксплуатации ВС, растут размеры ВС, их конструкции становятся всё более гибкими, легко деформируемыми. Поэтому развитие деформаций различных узлов ВС и их временные зависимости становятся факторами, определяющими продолжительность эксплуатации, а также износ и «время жизни» этих сложнейших инженерных конструкций.

По классификации ИКАО декомпрессия (разгерметизация) является одним из поражающих факторов на авиатранспорте. В последнее время заметно увеличилась частота появления сообщений СМИ о решении КВС совершить вынужденную посадку по причине появления трещины как правило на лобовом стекле (см., например, [2-7]). Предпосылки к разгерметизации фюзеляжа ВС, такие как: растрескивание остекления, отказы систем кондиционирования, а также проблемы с наддувом в салоне и кабине,

являются достаточно распространенными и могут оказать серьезное влияние на полет. Например, по имеющимся статистическим данным в период с января 2008 по ноябрь 2009 года только в Российской Федерации зарегистрировано 182 инцидента, связанных с разгерметизацией ВС, а в 76 случаях имело место растрескивание стёкол пилотской кабины. Строго говоря, неизвестно, в каком числе из 76 случаев, это приводило к разгерметизации, и в каком лишь к вынужденному прерыванию полёта.

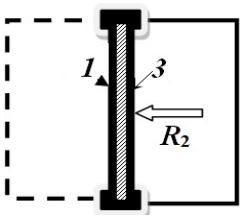
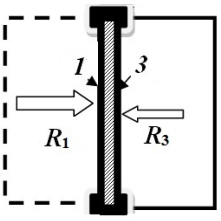
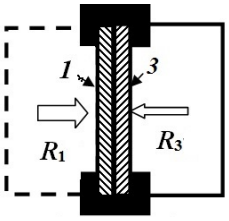
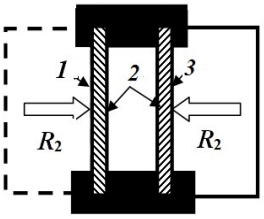
Целью доклада является анализ реальных причин появления трещин в элементах авиационного остекления и выработка некоторых предложений, способных снизить вероятность их появления. Основы такого анализа были заложены работами [8, 9].

Для остекления ЛА уже более ста лет применяются неорганические закалённые стёкла. Через такие стекла смотрят водители и пассажиры воздушного и наземного, подземного и электрических видов транспорта. Необходимость введения дополнительной термической обработки стекла – закалки – диктуется тем, что охлаждённое стандартным образом листовое неорганическое стекло (НС), широко применяемое для остекления зданий и сооружений, при разрушении образует достаточно крупные обломки, ножевые края которых имеют очень острые режущие кромки, способные многократно усилить «эффект» даже пустякового дорожно-транспортного происшествия. Хорошо закалённое НС, в отличие от отожжённого стекла, распадается при повреждении на мелкие осколки, не образующие острых кромок. Для воздушных и морских судов уровень прочности, обеспечиваемый одной только закалкой стекла, оказывается недостаточным. Поэтому как минимум прибегают к триплексированию – процессу склеивания двух упрочнённых листов стекла с поливинилбутиральной пленкой между ними. Существенное увеличение эффективности упрочнения достигается в результате использования комбинированного метода, сочетающего предварительное уменьшение поверхностной дефектности стекла травлением в водных растворах плавиковой кислоты с последующим блокированием дефектов сжимающими напряжениями, создаваемыми путем ионного обмена. Результаты многочисленных исследований позволили [8] разработать технологию и оборудование для термохимического упрочнения в расплаве солей (в его основе лежит ионный обмен). Комбинация закалённых листов стекла с упрочнёнными ионным обменом в конструкциях лобовых стёкол и форточек современных широкофюзеляжных ЛА.

Иллюминаторы пассажирского салона ЛА в подавляющем большинстве делают из ориентированных органических стёкол (ОС), представляющих собой полиметилметакрилат, модифицированный добавками, повышающими стабильность ОС под воздействием озона больших высот и УФ излучения Солнца.

В докладе рассмотрены основные свойства элементов конструкционной оптики, изготовленных из стекол. Важность изучения того или иного параметра, определяющего прочность элементов конструкционной оптики, в конечном счете определяется функциональным назначением конкретного элемента (в табл.1 штриховые и сплошные линии ограничивают внешний и внутренний объемы ВС, а стрелки показывают направление воздействия и, в некотором условном масштабе, его степень). Причины появления трещин в таких элементах могут быть сведены к следующим двум воздействиям: термическому и механическому. Выбор этих видов воздействия в качестве объекта исследования обусловлен тем, что они часто называются в числе главных причин появления трещин остекления.

Таблица 1. Классификация изделий с остеклением, используемых в авиатранспорте

Тип	А	Б	В	Г
Изделие				
Назначение	Приборные стёкла и стёкла сигнальных огней	Стёкла осветитель-ных приборов и ветровые и панорамные стёкла	Приборные, ветровые, иллюминаторные и защитные стёкла	Приборные стёкла, стеклопакеты, защит-ные пластины и колпаки

По функциональному назначению остекление транспортных средств можно разделить на четыре вида: внутрикабинное остекление (защитные стёкла приборов и осветителей); внешнее бортовое остекление (фары, фотолюки, светомаяки); защитное остекление кабины и салона (окна, иллюминаторы, лобовое остекление). Условия эксплуатации, следовательно, и требования, предъявляемые к этим изделиям, отличаются друг от друга. Поэтому и условия их упрочнения, даже если они изготовлены из одного и того же стекла, также должны отличаться.

Применение в элементах ЛА неметаллических материалов с улучшенными свойствами и нетрадиционных технологий их изготовления позволяет создавать изделия конструкционной оптики с принципиально новыми, отличающимися от существующих, тактико-техническими данными, аэродинамическими и конструктивными формами.

Приведенный в докладе обзор влияния условий эксплуатации остекления ЛА на прочность конструкционной оптики преследовал цель показать сложный механизм такого влияния. Авторы надеяться, что не только эксплуатирующие авиационную технику инженеры, специалисты-конструкторы транспортных средств, но и студенты соответствующих направлений и специализаций с интересом отнесутся к изложенным здесь идеям и результатам.

Без фюзеляжа нет самолета, без двигателя далеко не улететь, но при ненадлежащем уходе за остеклением перелет на больших высотах может стать очень коротким и опасным.

Литература

1. Блог Алексея Герваша. http://gervash.ru/analiz-bezopasnosti-poletov/
2. Красавина М. Почему у самолета рассыпалось лобовое стекло. http://landholiday.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=6168:pochemu_u_samoleta_rassipalos_lobovoe_steklo&catid=1:sobitiya&Itemid=9 24.05.2009 11:10.
3. Князева Е. Пассажирский самолет сел в Чите с трещиной на стекле кабины пилота. Газ. «Гудок» 22.10.2010. http://www.aviaport.ru/digest/2010/10/22/204437.html
4. Аноним. У самолёта ThaiAirways трещина на лобовом стекле. 27 апреля 2012 г.
5. http://klumber.ru/u-samolyota-thai-airways-treshhina-na-lobovom-stekle.htm
6. Аноним. Трещина на лобовом стекле самолета прервала рейс в Канаде. 03.07.2012 14:32. http://zabygrom.com/novosti-turizma/treschina-na-lobovom-stekle-samoleta-prervala-reys-v-kanade.html
7. Аноним. Из-за трещины в лобовом стекле в Перми приземлился самолет "Москва-Братск" 03.03.2014 15:56 http://www.baltpp.ru/a/2014/03/03/Iz-za_treshhini_v_lobovom_s/

8. Аноним. Экипаж АН-148 развернул самолет в Пулково из-за трещины в лобовом стекле. 19 августа 2014 года, 19:25. http://piter.tv/event/Samolet_vernulsya_v_Pulkovo_iz_za_treschini_na_ lobovom_stekle/
9. Бутаев А. М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение. Махачкала. 1997. 250 с.
10. Старцев Ю. К. Физические и химические основы конструкционной оптики: остекление воздушных транспортных средств. Уч. пос. С.-Петербург: Университет ГА, 2011. - 255 с.

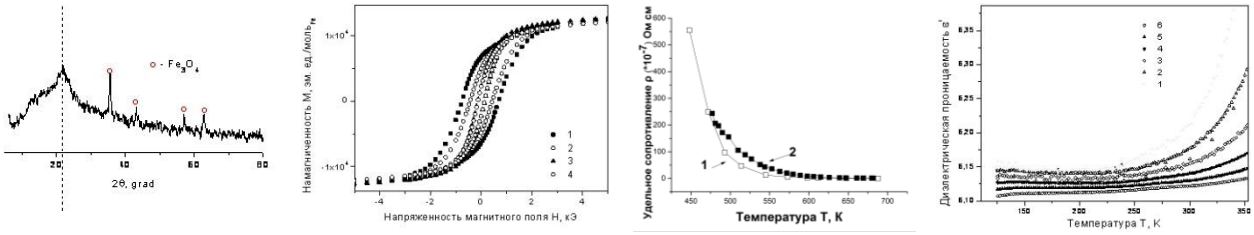
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТЕКЛА И КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Пшенко О.А., Антропова Т.В.
Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Zubanova_OA@mail.ru

В работе предложены способы получения железосодержащих ферромагнитных пористых стекол [1, 2] и создания на их основе композитных гетерогенных мультиферроиков нового поколения, состоящих из двух отдельных фаз - ферромагнитной и сегнетоэлектрической [3 - 6].

Искусственные мультиферроики, обладающие двумя типами упорядочений, являются магнитоэлектрическими материалами, чрезвычайно востребованными для применения в микроэлектронике.

Существуют разнообразные способы изготовления такого рода материалов [7]. Предлагаемый нами способ заключается во введении сегнетоэлектрической фазы в поровое пространство нанопористых высококремнеземных ферромагнитных матриц, обладающих разветвленной системой пор с большой удельной поверхностью, что обеспечивает интерфейс «внедренный материал - пористая матрица») [3, 5, 8].



а) б) в) г)

Рис. 1. Структура и свойства синтезированных ФМПС по данным [2, 3]: (а) дифрактограмма; (б) петли магнитного гистерезиса при разных температурах Т, К: 5 – *1*, 100 – *2*, 130 – *3*, 340 - *4*; (в) температурная зависимость удельного электрического сопротивления в режимах нагрева и охлаждения; (г) температурные зависимости действительной части ε' диэлектрической проницаемости при разных частотах (Гц: 10^0 – *1*, 10^1 – *2*, 10^2 – *3*, 10^3 – *4*, 10^4 – *5*, 10^5 – *6*) в режиме охлаждения.

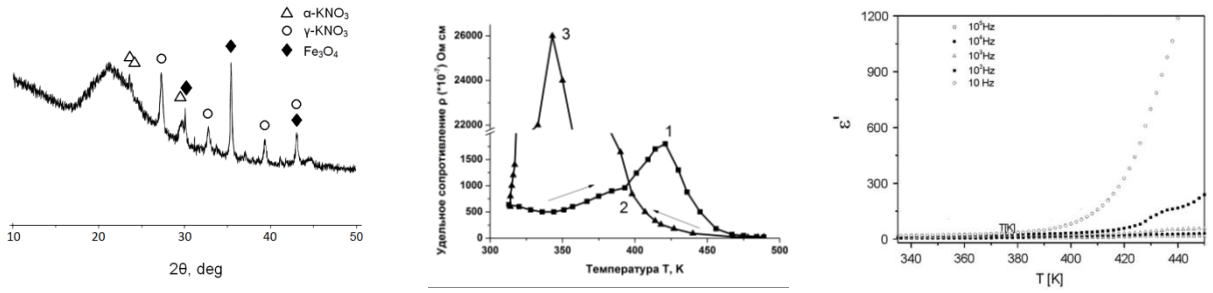
Ферромагнитные пористые стекла (ФМПС) в форме пластин получают путем сквозного химического травления двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол в водных растворах кислот и щелочей [1, 2]. Согласно результатам исследования ФМПС методами ПЭМ и БЭТ, они имеют дендритную пористую полимодальную структуру со средним размером пор 5 - 50 нм и относительной объемной пористостью 0.3 - 0.6 в зависимости от условий химического синтеза.

По данным РФА в исходных двухфазных стеклах и синтезированных ФМПС формируется наноразмерная кристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 (рис. 1, а),

присутствие которой обуславливает магнитные свойства стекол, а именно, наличие петель магнитного гистерезиса на температурных зависимостях намагниченности (рис. 1, б). Нами установлено, что ФМПС обладают высоким удельным электрическим сопротивлением, значения которого уменьшаются с ростом температуры (рис. 1, в) и низкой диэлектрической проницаемостью, практически не изменяющейся с ростом температуры при частотах ≤ 10^3 Гц, и слегка увеличивающейся при бóльших частотах и при температурах выше 250 К (рис. 1, г).

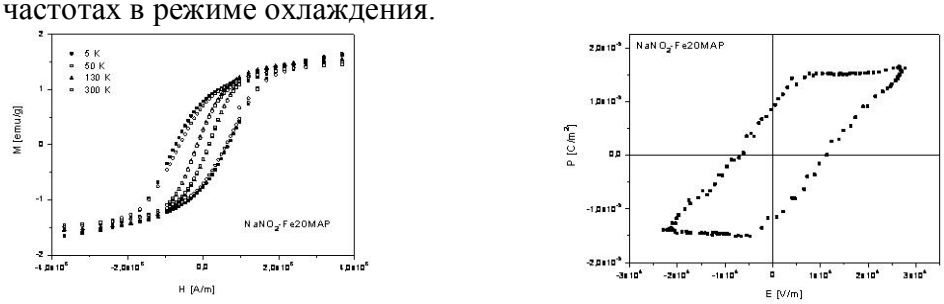
Таким образом, показано, что синтезированные ФМПС являются перспективными базовыми матрицами для внедрения в них сегнетоэлектрической компоненты и создания тем самым наноструктурированного композитного материала со свойствами мультиферроиков, поскольку благодаря низкой величине электрической проводимости базовой ФМПС-матрицы есть возможность проводить измерения электрических свойств и спонтанной поляризации такого рода композитов. Наличие пор нанометрового диапазона обеспечивает формирование наноструктурированной сегнетоэлектрической фазы в композите, в результате чего, как известно, синтезированные материалы обладают уникальными функциональными свойствами [9]. Например, ранее при внедрении KNO_3 в поровое пространство диэлектрических пористых стекол нами была обеспечена стабилизация метастабильной сегнетоэлектрической γ-KNO_3 фазы при комнатной температуре [10].

Для создания композитных мультиферроиков в железосодержащие ФМПС внедряли сегнетоэлектрики из солевых растворов или расплавов [3- 6, 8].



а) б) в)

Рис. 2. Структура и свойства композитного мультиферроика, синтезированного на основе ФМПС путем внедрения KNO_3, [3 - 5]: (а) дифрактограмма; (б) температурная зависимость удельного электрического сопротивления в режимах нагрева и охлаждения; (в) температурные зависимости действительной части ε' диэлектрической проницаемости при разных частотах в режиме охлаждения.



а) б)

Рис. 3 Свойства композитного мультиферроика, синтезированного на основе ФМПС и $NaNO_2$ [6]: (а) петли магнитного гистерезиса; (б) петли сегнетоэлектрического гистерезиса при 363 К.

Результаты исследования структуры композитов, полученных путем внедрения KNO_3 в ФМПС, показали, что образцы содержат включения железосодержащей фазы на фоне двухкаркасной структуры; KNO_3 заполняет поровое пространство, и может образовывать структуры, присущие перовскито-подобной сегнетоэлектрической керамике, при использовании расплавов солей. В композитах обнаружены три наноразмерные

кристаллические фазы: магнетит Fe_3O_4, орторомбическая α-KNO_3 и сегнетоэлектрическая γ-KNO_3 (рис. 2, а). При этом выявлено существенное отличие вида температурных зависимостей удельного сопротивления базовых ФМПС-матриц и композитов на их основе. Установлено наличие экстремумов на температурных зависимостях удельного электрического сопротивления (рис. 2 б), которые связаны с фазовыми переходами во внедренном сегнетоэлектрике. Показано, что с ростом температуры диэлектрическая проницаемость слабо растет при воздействии высоких частот $\geq 10^3$ Гц, на низких частотах наблюдается резкий рост при температурах выше 400 К (рис. 2 в).

Установлено наличие магнитных и сегнетоэлектрических петель гистерезиса (рис. 3), что является неопровержимым доказательством одновременного наличия ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств у синтезированных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-00747а, 15-03-06258а), а также в рамках Российско-польских межакадемических проектов «Porous magnetic glasses and composite multiferroic materials on their basis» (2011/2013), «Ferroelectric, magnetic and optical nanocomposite materials on basis of porous glasses» (2014/2016).

Авторы благодарят всех своих коллег - соавторов процитированных публикаций, принимавших активное участие в работе.

Литература

1. Патент РФ № 2540754. Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т. Г., Полякова И. Г., Пшенко О. А., Столяр С. В. // Приоритет изобретения 05.12.2013. Опубл. 10.02.2015. Бюл. № 4. 12 с.
2. О. А. Пшенко, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова, K. Rogacki, A. Ciźman, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, Т. В. Антропова. Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 235-242.
3. O. A. Pshenko, T. V. Antropova, M. Yu. Arsent'ev, I. A. Drozdova. New vitreous nanocomposites containing phases of Fe_3O_4 and γ-KNO_3 // Glass Physics and Chemistry. 2015. V. 41. N 5. P. 509-514.
4. A. Cizman, W. Bednarski, T.V. Antropova, O. Pshenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Waplak, R. Poprawski. Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics // Composites: Part B. 2014. N 64. P. 16-23.
5. О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, А. Е. Лапшин, Т. Г. Костырева, Л. Н. Куриленко. Новые стеклообразные нанокомпозиты, содержащие фазы Fe_3O_4 и γ-KNO_3 // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб. : ООО «Издательство «ЛЕМА», 2013. С. 134-135.
6. R. Poprawski, A. Gizman, K. Rogacki, O. Pshenko, T. Antropova. Physical properties of magnetic porous glass-based multiferroics nanocomposites // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). СПб. : ООО «Издательство «ЛЕМА», 2013. С. 27.
7. А. Р. Акбашев, А. Р. Кауль. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211-1230.
8. Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла / Антропова Т. В., Пшенко О. А., Анфимова И. Н., Дроздова И. А. // Заявка RU 2015113421; заявл. 14. 06.2015.

9. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867-888.
10. А. Е. Лапшин, М. Ю. Арсентьев, О. А. Пшенко, Т. В. Антропова. Структура сегнетоэлектрической фазы KNO_3, сформированной в матрице нанопористого стекла // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 817-819.

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ SiC НА НЕБАЗИСНЫХ ГРАНЯХ

Фадеев А.Ю., Лебедев А.О., Таиров Ю.М.

Россия, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина), alfadeus@gmail.com

Карбид кремния — широкозонный полупроводниковый материал, обладающий уникальными свойствами, позволяющими создавать на его основе сильномощные приборы, работающие в экстремальных условиях. Для производства полупроводниковых приборов на основе карбида кремния обычно используют пластины с базисной ориентацией (0001). Получение пластин карбида кремния с ориентацией, отличной от базисной интересно с нескольких позиций. Во первых, в ряде работ показана возможность увеличить подвижность носителей заряда в канале полевых транзисторов, созданных на (11-20), по сравнению с (0001) [1]. Во-вторых, использование подложек призматических ориентаций для создания светодиодных структур позволило бы уменьшить влияние сильной пьезоэлектрической и спонтанной поляризации вдоль оси [0001], и повысить таким образом эффективность излучательной рекомбинации [2,3]. В-третьих, так как дефектная структура выращиваемых слитков карбида кремния зависит от направления роста, т.е. ориентации затравки, а такие губительные дефекты как микропоры и прорастающие дислокации распространяются преимущественно в направлении [0001], то выращенные на призматических гранях кристаллы, характеризующиеся отсутствием микропор и прорастающих дислокаций, могут быть использованы в т.н. RAF-процессе для получения бездефектной базисной затравки.

В данной работе рассматривается дефектная структура кристаллов 4H-SiC, выращенных на гранях затравки (10-10), (11-20) и (8.3.-11.0). Последняя грань составляет угол ~15^{o} с гранями (10-10) и (11-20). Объемные монокристаллы 4H-SiC выращивали модифицированным методом Лели, в реакторе с резистивным нагревом тигля. Рабочая температура составляла 2100−2200◦C, давление в процессе роста составляло 3–10 Торр, газовая среда представляла собой смесь аргона и азота (4%). Температурные градиенты находились в диапазоне 3–30 К/см. Продолжительность экспериментальных циклов составляла 40 часов.

Исходные подложки 4H-SiC с ориентацией (10-10), (11-20) и (8.3.-11.0) были вырезаны из одного слитка, выращенного в направлении [000-1]. Кристаллический рост проводился на этих трех затравках в одном эксперименте одновременно. Выращенный слиток был разрезан на пластины в трех перпендикулярных направлениях: (10-10)-, (11-20)- и (0001)-грани для [10-10]- и [11-20]-слитков и (8.3.-11.0)-, (-34-10)- и (0001)-грани для [8.3.-11.0]-слитка. Анализ дефектов проводился с использованием оптической микроскопии после травления в щелочи.

Дефектная структура затравок характеризовалась несколькими дефектами упаковки (узкие линейные фигуры травления) на начальной стадии роста, включениями политипа (широкие линейные фигуры травления) и связанными с ними микропорами.

Известно, что рост на призматических затравках ведет к образованию дефектов упаковки (ДУ) по Франку [4]. ДУ — планарный дефект, параллельный (0001), обычно наблюдаемый как линейная фигура травления. Мы обнаружили, что на срезе (11-20),

полученном из [11-20]-кристалла, наблюдаются ДУ, линейный размер вдоль [1-100] которых стремится к нулю. Они выглядят как нераскрытые ДУ (рис. 1a, b). Разные виды ДУ мы назвали открытыми (оДУ) и закрытыми (зДУ), соответственно. Мы обнаружили, что вероятность образования оДУ строго зависит от кристаллографической ориентации затравки и постепенно увеличивается в направлении от грани (11-20) к (10-10). Для кристалла, выращенного в направлении [11-20] было также замечено, что оДУ превалируют на краях кристалла, где выпуклый фронт роста имеет максимальное отклонение от исходной плоскости (11-20).

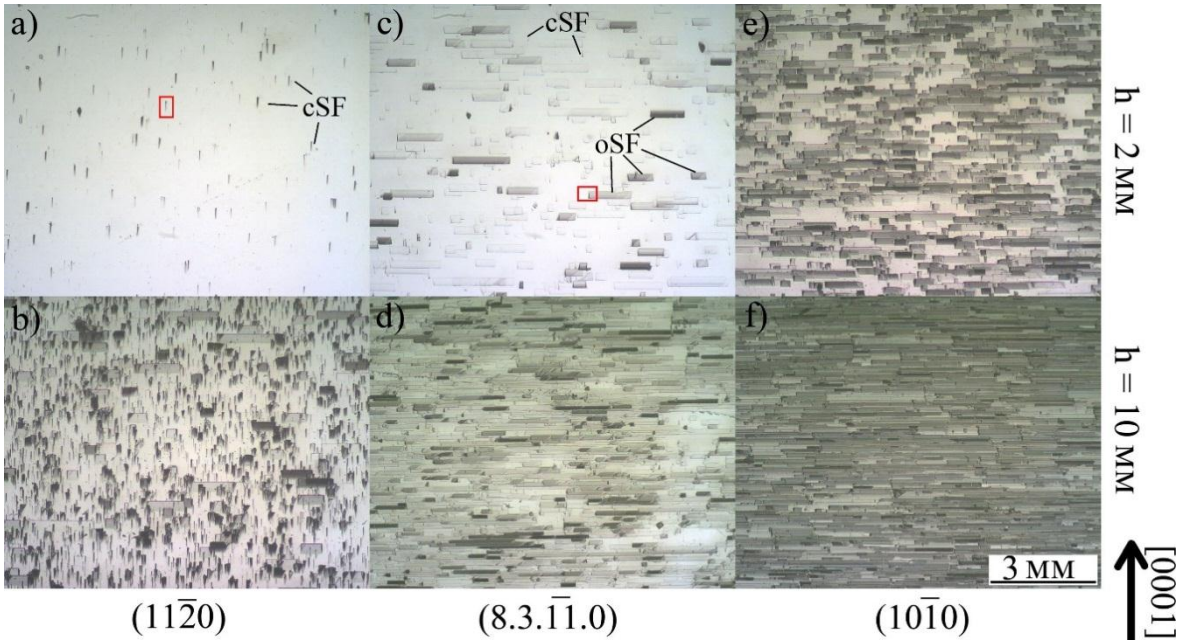


Рис. 1. Дефектная структура плоскостей, вырезанных перпендикулярно направлению роста. ‘h’ — расстояние между затравкой и вырезанной пластиной. cSF, oSF — закрытый и открытый ДУ, соответственно.

Изучение протравленной поверхности (KOH, 500°C) с помощью АСМ выявило, что ДУ образуют холмики травления в отличие от дислокаций, которые образуют ямки травления.

Рис. 2 демонстрирует 3D изображения зДУ и оДУ (отмечены красной рамкой на рис. 1), сделанные с помощью АСМ.

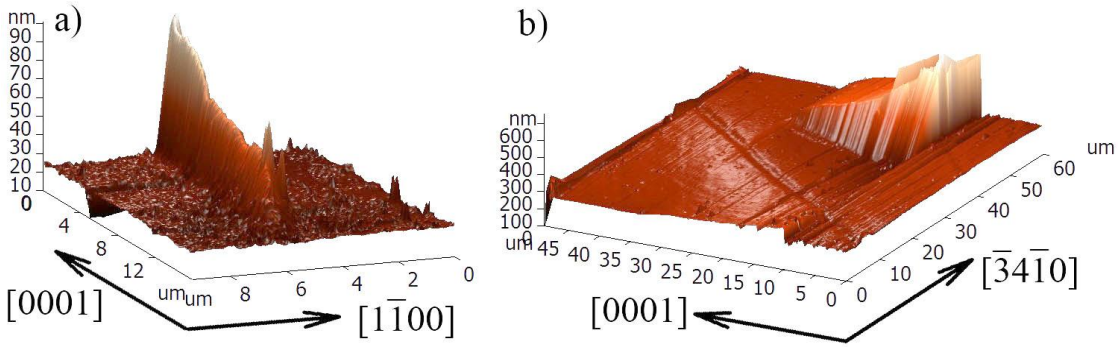
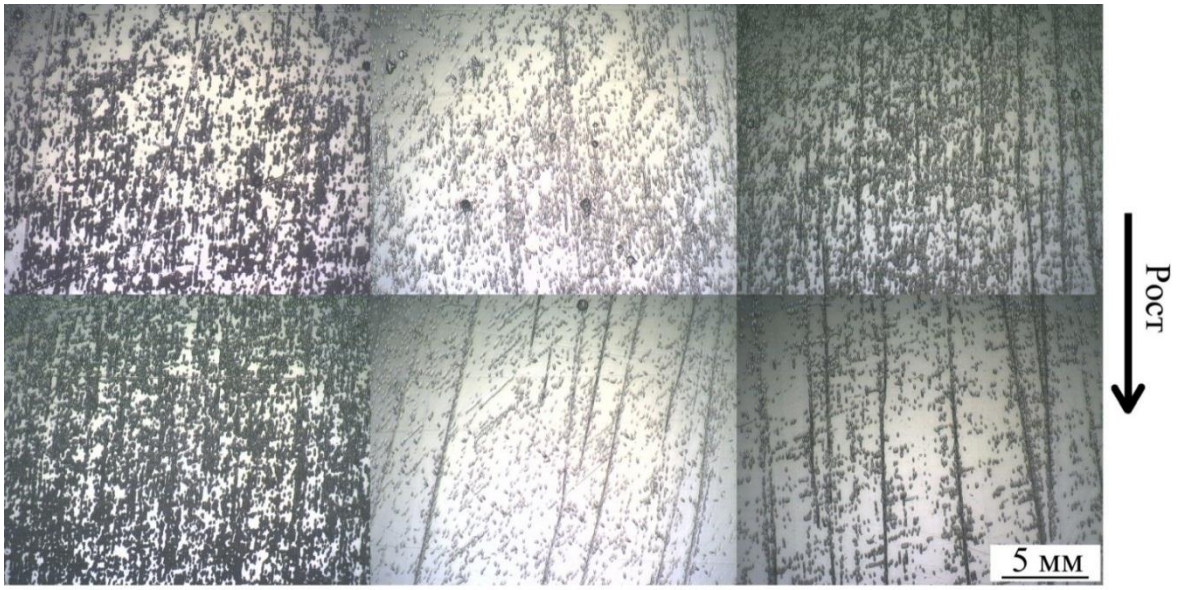


Рис. 2. 3D изображения зДУ (a) и края оДУ (b), сделанные с помощью АСМ.

На рис. 3 показана базисная плоскость выращенных кристаллов после травления. Эта плоскость выявляет наличие только базисных дислокаций (BPD). Плотность BPD уменьшается от $4 \cdot 10^3$ см$^{-2}$ для [11-20] до 10^3 см$^{-2}$ для [10-10]. Также видно, что отклонение затравки от (11-20) к (10-10) ведет к образованию малоугловых границ (МУГ).

Мы рассчитали сдвиговые напряжения для призматической затравки SiC толщиной 1

мм, прикрепленной к держателю толщиной 5 мм, выполненного из конструкционного графита (рис. 4) и обнаружили, что сдвиговое напряжение постепенно увеличивается от (11-20) к (10-10). Сдвиговое напряжение ведет к активации вторичной системы скольжения {11-20}(0001) и образованию МУГ, а также скольжению частичных дислокаций и последующему образованию оДУ.



[11-20]-рост [8 3 -11 0]-рост [10-10]-рост

Рис. 3. Дефектная структура базисных плоскостей, вырезанных из слитков, выращенных в направлении [11-20], [8.3.-11.0] и [10-10].

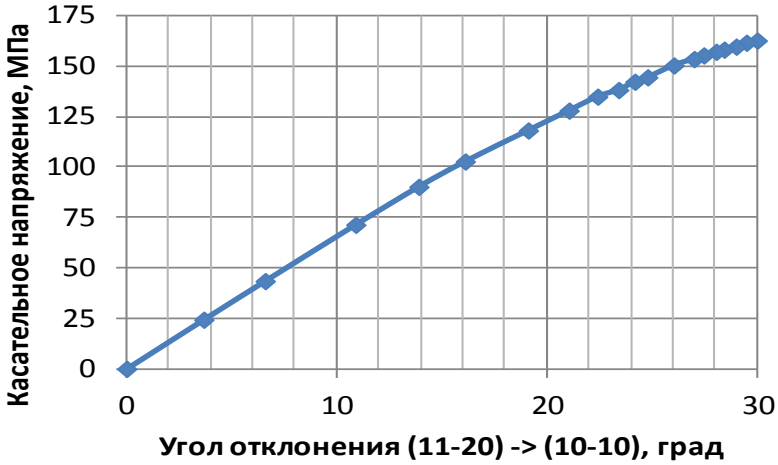


Рис. 4. Зависимость сдвигового напряжения в SiC затравке от ориентации затравки.

Дефектная структура слитков, выращенных на призматических затравках, характеризуется только наличием дефектов упаковки и базисных дислокаций. Мы обнаружили, что ДУ образуют холмики травления, в то время как дислокации образуют ямки травления. Необходимо различать «закрытые» и «открытые» дефекты упаковки. «Раскрытие» дефекта упаковки, а также образование МУГ — результат скольжения дислокаций под действием приложенного сдвигового напряжения, которое увеличивается от (11-20) к (10-10).

Литература

1. Yano H., Hirao T., Kimoto T., Matsunami H., Asano K., Sugawara Y. IEEE Electron Device Letters, 20 (12) (1999) 611-613.
2. Kamiyama S., Iwaya M., Amano H., Akasaki I. MRS Symposium Proceedings, 831 (2005) E10.6.1.
3. [Gardner N.F., Kim J.C., Wierer J.J., Shen Y.C., Krames M.R. Applied Physics Letters, 86 (2005) 111101.
4. Fadeev A.Yu., Lebedev A.O., Tairov Yu. M. Semiconductors 46 (10) (2012) 1346.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ: ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Яковлева Е.А.[1], Чупахина Т.И.[2], Мельникова Н.В.[1], Кадырова Н.И.[2]

Россия,[1] ИЕН УрФУ, [2] ИХТТ УрО РАН,katrina.yakovleva@inbox.ru

Соединения из системы $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ являются перспективными материалами для элементов конструкций электрохимической и микроэлектронной техники [1]. Так, он может использоваться в качестве катодного материала топливных элементов, поскольку высокая степень замещения лантана стронцием обеспечивает дефектность структуры по кислороду, переменную валентность никеля и смешанную электронно-ионную проводимость.

Целью работы является выявление влияния внешних воздействий (концентрации, температуры, частоты электрического поля, давления) на электрические свойства материалов $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, синтезированных такими-то методами, в условиях постоянных и переменных электрических полей, установление наличия высокой диэлектрической проницаемости этих соединений.

Сложная оксидная фаза $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ и твердые растворы на ее основе принадлежат структуре типа K_2NiF_4 (рис. 1, n=1). В кристаллической структуре $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ проводящий слой, состоящий из октаэдров NiO_6, чередуется с изолирующим слоем координационных полиэдров AO_9, и, публикации, связывающие структуру типа K_2NiF_4 с эффектом гигантской диэлектрической проницаемости, сообщают, что искажение координационных полиэдров и их сжатие вдоль оси *c* вносят вклад в возникновение гигантской диэлектрической проницаемости.

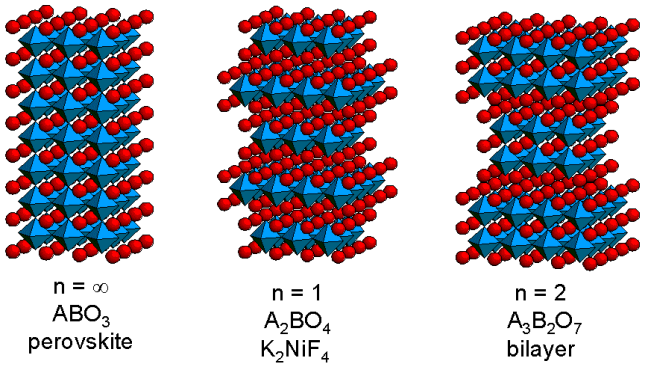


Рис. 1. Основные типы структуры перовскитоподобных материалов [2]

Большой вклад в изучение влияния морфологических характеристик образца на природу эффекта гигантской диэлектрической проницаемости оксидов на основе никелата лантана структуры типа K_2NiF_4, могут внести исследования образцов, полученных в термобарических условиях.

На сегодняшний день наиболее эффективным методом исследования электрических характеристик керамических образцов является импедансная спектроскопия (ИС) [4]. Этот метод исследования представляет собой измерение частотной зависимости полного электрического сопротивления материала, основанный на анализе отклика системы после наложения на нее возмущающего электрического сигнала.

На рисунке 3 (а, б) представлены частотные зависимости исследуемых образцов. Для всех образцов характерно постоянство значений диэлектрической проницаемости в области частот от 10^5 до 10^7 Гц. Отсутствие зависимости диэлектрической проницаемости от частоты в широком диапазоне частот позволяет использовать эти материалы в конденсаторах для увеличения их емкости.

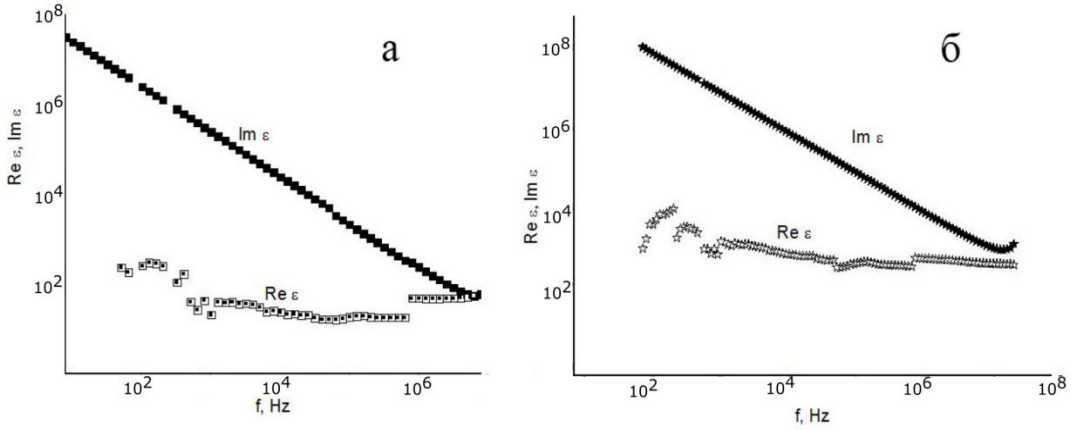


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости: а – $La_{1.875}Sr_{0.125}NiO_4$; б – $La_{1.875}Sr_{0.125}NiO_4$ (termobar.) от частоты электрического поля

С целью поиска термодинамических условий, при которых будут функционировать материалы, проведены дополнительные измерения в условиях высоких давлений (5-30 ГПа).

Для генерации давлений до 30 ГПа использовали камеру высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями. В работе использовали наковальни типа «закругленный конус-плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо» [5].

На рисунке 4 представлены годографы импеданса ячейки с образцом $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_4$, измеренные при фиксированных давлениях из области 5-30 ГПа. Годографы импеданса аппроксимируются дугами полуокружностей, проходящими через начало координат, и хорошо описываются модельной электротехнической схемой, содержащей параллельно соединенные резистор и конденсатор (рис. 5). С увеличением давления радиусы окружностей уменьшаются, уменьшается сопротивление материала. Аналогичным образом ведут себя годографы импеданса для других исследованных материалов.

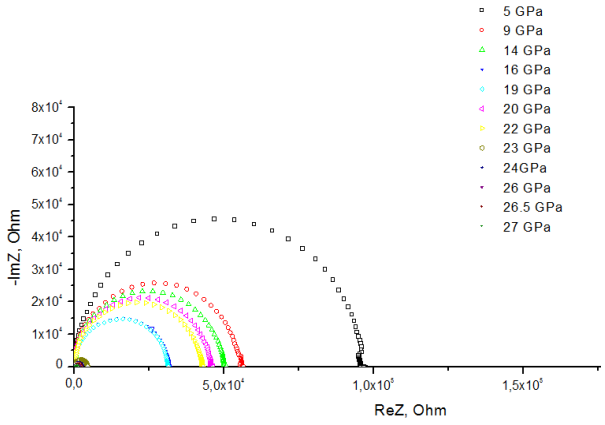


Рис. 4. Годографы импеданса ячейки с образцом $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_4$

(комнатная температура).

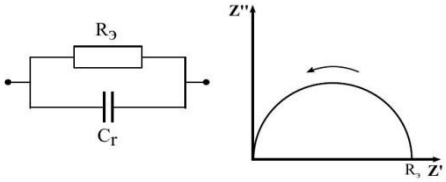


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема [6].

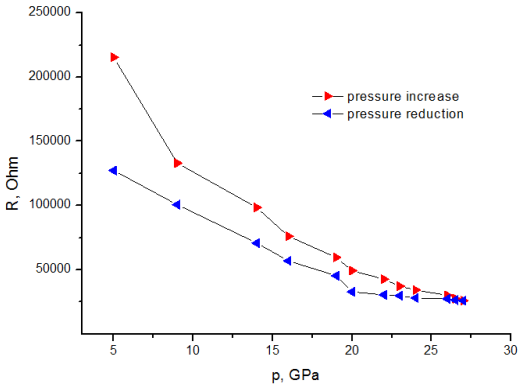


Рис. 6. Барическая зависимость сопротивления материала $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$.

На рисунке 6 представлена барическая зависимость сопротивлений материала $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$. Оценку сопротивления проводили по пересечению высокочастотной ветви годографов осью абсцисс. Видно, что при увеличении давления электросопротивление уменьшается, а при разгрузке электросопротивление увеличивается, но не возвращается к исходному значению.

Таблица 1 – Влияние внешних факторов на диэлектрическую проницаемость материала исходного состава $La_{1.875}Sr_{0.125}NiO_4$

Внешний фактор	**Диэлектрическая проницаемость**
Норм. условия эксперимента (синтез: 1200°С, 8 часов, при атм. давл. и комн. тем-ре)	10^2
Легирование (замена части атомов никеля на атомы других переходных металлов $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}M_yO_4$ (x = y =0,2; M = Cu, Co, Fe))	Оказывает малое влияние на величину диэлектрической проницаемости (10^2)
Термобарическая обработка	Существенно влияет (10^3)
Температура (охлаждение – до 10 К, нагрев – до 570 К)	Увеличивается при охлаждении (10^3)
Давление (5-30 ГПа)	Остается постоянной (10^2)

Исследования поддержаны грантами РФФИ № 14-03-00103, 13-02-00633 и УрО РАН № 12-Y-3-1016.

Литература

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., Pronin A., Brom H., Nugroho A., Diantoro M., Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // Appl. Phys.Lett. – 2009. – V. 94. – P. 122903-122906.
2. Yoshinori Tokura Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides //Appl. Phys. – 2003. – V. 56. – № 7. – P. 50-55.
3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. – Спб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – 126-139 с.
4. Babushkin A.N. Electrical conductivity and thermal EMF of CsI at high pressures // High Press. Res. – 1992. – V.6. – P.349-356.
5. Соловьева Л.М. Аналитическое построение годографов комплексного сопротивления и проводимости электрохимических эквивалентных схем. Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах. – Свердловск, 1981. – 68-82 с.

MASS MEDIA IN VIETNAM

Ho Thi Thanh Nga, Dr

Institute of Cultural StudiesVietnam Academy of Social Sciences, Vietnam thanhngancku@gmail.com

Mass media is communication – whether written, broadcast or spoken – that reaches a large audience. This includes television, radio, advertising, movies, the Internet, newpapers, magazines and so forth. Mass media is a significant force in modern culture. “Media” is one of the most useful essence of human life. We speak of mass media, of media revolution and of living in a media society.

Media of Vietnam refers to the print, broadcast and online mass media available in Vietnam. The first television broadcasts in Vietnam were in the 1960s when the United States and South Vietnam set up two channels (one Vietnamese language and one in English) in Saigon. The national broadcaster Vietnam Television (VTV) was established in Hanoi in September 1970. VTV now is the largest television network in the nation, broadcast in nine FTA channels and available internationally via satellite.

The first Vietnamese-language radio transmission was made on September 2, 1945, when Ho Chi Minh read out the Declaration of Independence. Today, VOV strives to offer diverse, high-quality programming and in every aspect of mass media. It broadcasts on many channels, repeated on Medium wave (MW) AM, FM and shortwave (SW) AM bands throughout Vietnam and the rest of the world.

There were 449 editorial boards with 562 press publications including 295 at central level, 154 other local editorial boards with 218 publications (According to Vietnamese embassy in USA).

Vietnam has seen a surge in Internet use in recent years. In 2015, Vietnam had 44.4 million internet users. It now has more users than any other country in Southeast Asia, many of whom first went online through mobile devices. The surge is sparking a boom in mobile e-commerce and data consumption that’s changing the way the country and businesses work. Vietnamese are now among the world’s most voracious watchers of videos on their smartphones, according to a Nielsen survey (Nielsen 2014). Internet penetration has grown to 44% of the state’s 90 million people from 12% a decade ago. Much of that is driven by smartphones, which are used by more than a third of the population. This mobile-first expansion is powering a range of online services, many of which are showing their first signs of serious growth, such as mobile e-commerce. A Vietnamese government agency forecasts the market for e-commerce will generate revenue of $4 billion this year compared with $700 million in 2012 (James Hookway 2015). Active mobile social-media accounts, meanwhile, rose 41% from January 2014 to January

2015. That is more than China, India or Brazil, and indicates what might happen in other mobile-first countries such as Myanmar or Nigeria as they race to catch up with Internet usage in more developed countries. In Vietnam, Facebook Inc. had 30 million active users as of the first quarter this year, up from 8.5 million in 2012, making the country one of Facebook's fastest-growing markets. Even cabinet-level ministers have launched Facebook pages to reach a new, on-the-go audience (James Hookway 2015).

Many scholars believe that Vietnam has great potential for becoming an economy with developed mass media industry in Southeast Asia. Mass media and creative industry will be main assets and strengths of Vietnam in the future. From 2012, UNESCO experts consulted Vietnam to develop a feasible *"Culture industry strategy"*, and stated the necessity to create the policy opportunity for the development of creative industry in Vietnam (Ngo Vuong Anh, 2014). The strengths of creative industry in Vietnam were highly evaluated by experts. Vietnam has a huge domestic market and expanding and very promising regional market. This advantage ensures the growth potential for creative industry. And Vietnam has young population with commercial "sensitivity" and increasingly high digital technology knowledge; therefore, these are good conditions for the development of culture industry and mass media.

Being aware of the importance of mass media and digital technology, Vietnam government is trying its best to put forth suitable policies in order to promote the development of this industry. The researchers and policy consultants believe that to build culture industry on the basis of cultural background, it is necessary to renovate the conception of managers about this field. First of all, it is necessary to change the thought that mass media is non-productive sector/career which does not bring (tangible) assets for the society. It is necessary to consider mass media as a strength of the future.

Mass media has become an integral part of our lives and can not be separated from our life. Particularly for the urban people, the need for information is more important than ever. Our values and way of life in the society in this information era are strongly influenced by the mass media like newspapers, TV, radio, video, and the internet. Mass media's influence on people's lives is even greater and deeper than many kinds of state indoctrination or priest's sermons from the pulpit in the church. We are now in the midst of the information revolution. Due to continuing developments in media technology, we are flooded by a huge volume of non-stop information. Media is the most powerful tool of communication. It helps promoting the right things on right time. It gives a real exposure to the mass audience about what is right or wrong. Even though media is linked with spreading fake news like a fire, but on the safe side, it helps a lot to inform us about the realities as well.

To develop the industry of mass media in Vietnam, the Vietnam government needs harmonious combination of strength of endogenous and exogenous factors. Currently, mass media and culture industry in Vietnam are in the stage of starting to form and develop; thus, the mobilization, combination of endogenous and exogenous strengths is a very urgent matter. In front of the binding of many factors such as institution, structure, capital and policy on using people under the model of subsidized economy, to develop the culture industry, on the one hand, it is necessary to automatically destroy the barrier, break small and closed circulation cycle in each sector, enter big circulation of the society; on the other hand, the government has to quickly set suitable policies, build healthy competitive environment, have policy on encouraging the active participation of many social forces to develop the mass communications and culture industry, expand capital attraction and social talent. In term of external affairs, we must attach much importance to the policy of capital attraction, science, management knowledge, experiences on building cultural market of foreign country etc. together with the active popularization of Vietnamese culture to the world. Both these aspects must be carried out synchronously, rhythmically to bring high efficiency as expected.

To help the culture industry develop, it is necessary to move from the model of "subsidiary" to the model of "investment" for the mass media industry. This thing means that the Government needs to determine (in advance) the receipt values from such investment. For

example, the mass media industries incessantly try their best to renovate the content, attract crowded audiences, thereby gain a huge profit volume from communication. In addition, the government needs to have programs on developing the skill, knowledge and building capacity for human resource operating in cultural organizations in order to improve the capacity and "confidence" as well to help the mass communications industry bring high growth. Besides, the study and reference to the lessons from the policy on developing the culture industry and mass of the countries in the region are also very important. In Asia, Vietnam can take the lesson of South Korea or Japan as reference lesson for the policy on developing the culture industry (Kim 2011). Nearer, the lesson from the policy on developing the culture industry of China, Thailand is also a lesson which helps us study and research in order to complete the policy on developing the culture industry of Vietnam.

Reference:

1. Bùi Hoài Sơn, 2014. Ngành công nghiệp văn hóa ở Việt Nam, http://www.nhandan.com.vn/mobile/_mobile_vanhoa/_mobile_dongchay/item/23313302.htl
2. Chen,Hui.2005.AComparativeStudyofculture industryPoliciesbetweenChinaandSouth Korea. *The Knowledge Ocean*, 4:22-28.
3. Hoang, Anh. 2012. Công nghiệp văn hóa ở Việt Nam: Là gì? Ai làm?http://baotintuc.vn/van-hoa/cong-nghiep-van-hoa-o-viet-nam-la-gi-ai-lam-20120831125644984.htm
4. Kim Millim. 2011. The Role of the Government in Cultural Industry: Some observations from Korea's Experience. Keio Communication Review, No 33.
5. Ngô Vương Anh, 2014. Nghĩ về công nghiệp sáng tạo ở Việt Nam, **http://www.tapchicongsan.org.vn**
6. Nielsen Vietnam, 2014. Meet the new media consumer in Vietnam https://mobilemarketingvmg.files.wordpress.com/2014/12/nielsen_sea_cross-platform_report__2014_vn.pdf
7. Nielsen Vietnam, 2014. Technology and cunsumer behavior Vietnam 2014, http://www.slideshare.net/tinhanhvy/technology-and-consumer-behavior-vietnam-2014-nielsen
8. Internet statistics in Vietnam 2015 including Social media and Mobile http://chabrol.net/2015/06/09/internet-statistics-in-vietnam-2015/
9. Vietnamese embassy in USA.Mass media in Vietnam http://vietnamembassy-usa.org/vietnam/public-services/mass-media.
10. James Hookway, 2015. Vietnam's Mobile Revolution Catapults Millions Into the Digital Age. Wall street journal June 12, http://www.wsj.com/articles/vietnams-mobile-revolution-catapults-millions-into-the-digital-age-1434085300

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ДНИ НАУКИ. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ 2015.» СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ОРИГИНАЛ – МАКЕТ ПОДГОТОВЛЕН ИМЕТ РАН

МАТЕРИАЛЫ ПУБЛИКУЮТСЯ В АВТОРСКОЙ РЕДАКЦИИ

КОМПЬЮТЕРНАЯ ВЕРСТКА: СЕРГИЕНКО К.В., БАИКИН А.С.

ОТПЕЧАТАНО В ООО «БУКИ ВЕДИ»

119049, РОССИЯ, МОСКВА, ЛЕНИНСКИЙ ПР-Т, Д. 4, СТРОНИЕ 1А

ТЕЛ.: 323-30-50, ТЕЛ./ФАКС: 323-67-74