

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет  
имени М. Т. Калашникова»  
Уральское отделение Российской академии наук  
Удмуртский научный центр УрО РАН  
Институт механики УрО РАН  
Физико-технический институт УрО РАН  
Удмуртское региональное отделение Российского Союза научных  
и инженерных общественных организаций  
АНО «Национальная ассоциация наноиндустрии Российской Федерации»  
АНО «Региональный центр наноиндустрии Удмуртской Республики»  
Общероссийская общественная организация  
«Нанотехнологическое общество России»  
ОАО «Роснано»

## ОТ НАНОСТРУКТУР, НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ К НАНОИНДУСТРИИ

Четвертая международная конференция  
Ижевск, 3–5 апреля 2013 года

Тезисы докладов

*Под общей редакцией профессора В. И. Кодолова*



Ижевск  
Издательство ИжГТУ  
2013

УДК 620.22(045)  
О80

Р е д к о л л е г и я :

*В. И. Кодолов*, доктор химических наук, профессор  
*В. Б. Дементьев*, доктор технических наук, профессор  
*А. Ю. Бондарь*, кандидат технических наук, доцент  
*В. В. Тринеева*, кандидат технических наук, доцент

Н а у ч н ы е р е д а к т о р ы :

*В. И. Кодолов*, доктор химических наук, профессор  
*В. Б. Дементьев*, доктор технических наук, профессор

О80 **От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к нанопромышленности** : тезисы докл. Третьей междунар. конф. (Ижевск, 3–5 апреля 2013 г.) / под общ. ред. В. И. Кодолова. – Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2013. – 132 с.

ISBN 978-5-7526-0590-1

Приведены материалы, отражающие состояние развития наноматериаловедения, нанотехнологий, а также развитие производства наноструктур в Российской Федерации.

Конференция поддержана Российским фондом фундаментальных исследований. Проект РФФИ 13-08-06009-г.

УДК 620.22(045)

ISBN 978-5-7526-0590-1

© ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный  
технический университет  
имени М. Т. Калашникова», 2013

*В. А. Александров<sup>1</sup>, Д. Г. Калужный<sup>1</sup>, Е. В. Александрович<sup>1</sup>, В. Г. Петров<sup>1</sup>,  
И. Н. Бурнышев<sup>1</sup>, М. И. Мокрушина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт механики УрО РАН, Ижевск

<sup>2</sup> Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

e-mail: ava@udman.ru

## **Взаимодействие Ag-Pd толсто пленочных резисторов с водородом**

Наноструктурированные серебро-палладиевые толсто пленочные резисторы нашли применение благодаря оксиду палладия PdO, который образуется в материале резисторов вместе со сплавом Ag-Pd в процессе термообработки резистивной пасты. Из-за высокой температуры обработки на воздухе наружная поверхность резистивной пленки содержит PdO, тонкий слой которого образуется и на поверхности частиц сплава Ag-Pd. Так как Ag-Pd является металлом, а PdO – полупроводником р-типа, то при формировании резистора на его поверхности создается множество наноразмерных областей с переходными слоями металл-полупроводник, обладающих свойством барьера Шоттки. На наличие PdO на поверхности Ag-Pd толсто пленочных резисторов указывает знак поверхностной термоэдс, возникающей между нагретым медным электродом и любым электродом резистора при подведении нагретого электрода к поверхности резистора.

В настоящей работе проведено исследование свойств Ag-Pd толсто пленочных резисторов при взаимодействии с водородом, так как известно, что PdO восстанавливается водородом.

Эксперименты с резисторами проводились в потоке газообразного водорода и в электролите. Было обнаружено снижение сопротивления и изменение типа проводимости поверхности Ag-Pd толсто пленочных резисторов при нагреве в потоке водорода в интервале температур от 50 °С до 100 °С и наводороживании в электролите при комнатной температуре. При катодном наводороживании в электролите процесс снижения резисторов начинает происходить с момента включения тока. Обнаружены гальванические эффекты на поверхности Ag-Pd резисторов с одновременным снижением их сопротивления после их погружения резисторов в электролит без подачи тока.

Образование мелкодисперсного Pd при восстановлении PdO водородом на поверхности Ag-Pd резисторов при взаимодействии с газообразным и атомарным водородом подтверждено рентгенографическими исследованиями. В результате проводимость поверхности резисторов становится металлической, что в целом приводит к снижению их сопротивления и изменению знака поверхностной термоэдс. Чувствительность Ag-Pd толсто пленоч-

ных резисторов может использоваться в разработке на их основе резистивных датчиков водорода.

*Е. В. Александрович*<sup>1</sup>, *Е. В. Степанова*<sup>1</sup>, *А. В. Вахрушев*<sup>1</sup>, *И. В. Федотова*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт механики УрО РАН, Ижевск

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск

e-mail: evalex@udman.ru

## **Оптические свойства тонких поликристаллических пленок Ge-Se**

Получению и исследованию поликристаллических полупроводниковых материалов посвящено значительное количество работ из-за больших перспектив их использования в микроэлектронике, оптоэлектронике, солнечной энергетике. В последнее время повысился интерес к поликристаллическим слоям на основе халькогенидов, которые уже несколько десятилетий используются в современных технологиях в качестве элементов оптических приборов, но могли бы расширить круг своих потенциальных применений [1].

Целью настоящей работы являлось изучение оптических свойств поликристаллических тонких пленок Ge-Se, полученных ранее [2] методом термического испарения халькогенидного стекла  $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$  на стеклянных подложках при комнатной температуре.

Оптические спектры пропускания пленок регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в спектральном диапазоне (300–1100) нм при  $T = 300$  К. Из спектров пропускания пленок и подложки методом Swanepoel определяли толщины пленок и их оптические постоянные: коэффициенты преломления ( $n$ ), экстинкции ( $k$ ) и поглощения ( $\alpha$ ), истинную ( $\epsilon'$ ) и мнимую ( $\epsilon''$ ) диэлектрические постоянные. Методом Тауца по спектральной зависимости коэффициента поглощения определяли значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$ .

Показано, что дисперсионные зависимости коэффициента преломления  $n$  пленок различной толщины являются монотонными, а значения  $n$  – выше, чем описанные в работе [3]. При увеличении толщины пленок оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с  $E_g = 2,45$  эВ до  $E_g = 2,05$  эВ, характерной для объемного стекла  $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ . Уменьшение ширины оптической щели объясняется изменением концентрации наноразмерных включений Se в стеклообразной матрице, понижающих среднюю энергию связи пленок.

### **Библиографические ссылки**

1. Ubale A. U., Ibragim S. G. // Int. J. of materials and chemistry. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 57–64.

---

© Александрович Е. В., Степанова Е. В., Вахрушев А. В., Федотова И. В., 2013

2. Александрович Е. В., Степанова Е. В., Федотова И. В., Стырова Л. Ю., Костенков Н. В., Закирова Р. М. // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12. – № 4. – С. 474–479.

3. Sharma P., Katyal S.C. // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 3836–3839.

И. Г. Ассовский<sup>1</sup>, А. А. Берлин<sup>1</sup>, А. Я. Горенберг<sup>1</sup>, Г. П. Кузнецов<sup>1</sup>,  
В. Е. Агабеков<sup>2</sup>, А. В. Рогачев<sup>3</sup>, В. Е. Гайшун<sup>3</sup>, Я. А. Косенок<sup>3</sup>,  
Д. Л. Коваленко<sup>3</sup>, М. Н. Капшай<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва

<sup>2</sup> Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

<sup>3</sup> Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины

### Наноструктурные аэро- и ксерогели. Новые методы получения

Предлагаются новые методы получения наноструктурных ультрапористых керамических материалов (аэрогелей и ксерогелей). Аэрогели образуют класс самых легких твердых материалов, с высокоразвитой удельной поверхностью, что определяет перспективность их применения в химических технологиях, в качестве тепло- и электроизоляторов в космической технике, в производстве специальных керамик для суперконденсаторов, а также в нанотехнологиях. Ксерогели отличаются от аэрогелей меньшей пористостью, повышенной плотностью и, соответственно, повышенной прочностью, что обуславливает их применение в качестве легких конструкционных материалов.

Демонстрируется возможность газофазного синтеза аэрогелей при горении алюминия [1], цинка [2] и др. металлов в различных газовых средах. Демонстрируются также новые способы получения ксерогелей: низкотемпературные (золь-гель технологии) и высокотемпературные (спеканием аэрогелей). Разработанный модифицированный золь-гель метод получения ксерогелей диоксида кремния позволяет получать прочные высокопористые материалы и оптимизировать затраты на их производство.

Определенное внимание уделяется взаимосвязи морфологии и состава получаемых ультрапористых наноструктурных материалов с условиями синтеза. Так получаемые аэрогели оксида цинка состоят из агрегатов, напоминающих дендримерные сферические наноструктуры, в которых сочетаются несколько разных структурных элементов. Наличие многообразия форм связано с разнообразием условий кристаллизации, характерным для технологического горения. Структура ксерогелей диоксида кремния состоит из глобул SiO<sub>2</sub> с размерами 20–60 нм, соединенных между собой, и содержит микро-

---

© Ассовский И. Г., Берлин А. А., Горенберг А. Я., Кузнецов Г. П., Агабеков В. Е., Рогачев А. В., Гайшун В. Е., Косенок Я. А., Коваленко Д. Л., Капшай М. Н., 2013

мезо- и макропоры, что позволяет при необходимости вводить в состав ксегелей различные легирующие элементы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-90033 Бел\_а) в рамках Международного конкурса российско-белорусских проектов.

### **Библиографические ссылки**

1. *Assovskiy I. G.* Nano-particles in aluminum combustion : Proc. of 29th Int. Pyrotech. Seminar, Westminster, Colorado. – IPS, 2002. – P. 219–226.

2. *Ассовский И. Г., Колесников-Свинарев В. И., Кузнецов Г. П.* Газофазный синтез наноаэрогелей при горении металлов // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии. – NANOizh2011. – Ижевск : ИжГТУ, 2011. – С. 38–39.

*Е. С. Афанасьева, С. А. Слепцова*

Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, Якутск

### **Изучение свойств нанокompозитных материалов на основе политетрафторэтилена**

Для изготовления деталей узлов трения, наиболее предпочтительным комплексом физико-механических и триботехнических свойств обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ). Особенности химического строения макромолекул и надмолекулярной структуры ПТФЭ определяют его физико-механические и уникальные антифрикционные свойства. ПТФЭ имеет одну из самых низких поверхностную энергию среди всех известных твердых тел. Низкий уровень поверхностной энергии и межмолекулярного взаимодействия определяют многие свойства полимера и в первую очередь низкий уровень поверхностного натяжения, смачиваемости, адгезионной способности и, как следствие, очень хорошие антифрикционные свойства.

Объектами исследований являлись промышленный политетрафторэтилен (ПТФЭ, ГОСТ 10007-80), наполнитель – бентонит, относящийся к подклассу слоистых силикатов. В работе для улучшения совместимости бентонита с ПТФЭ использовали активацию наполнителя в планетарной мельнице АГО-2 разработки ИХТТ СО РАН, г. Новосибирск (частота вращения 3000 об/мин, центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, 1000 м/с<sup>2</sup>).

Формирование полимер-силикатного нанокompозита с интеркалированием в межслойные пространства макромолекул полимера можно проследить на основании изменений интенсивности и формы пиков, соответствующих исходным компонентам. Отсутствие на рентгенодифрактограммах базальных

рефлексов, соответствующих силикату, говорит о том, что его слои либо значительно удалены друг от друга, либо полностью эксфолиированы в полимере. Появление на рентгенодифрактограмме новых пиков, не соответствующих характерным пикам наносиликата, может свидетельствовать об образовании новой полимерсиликатной структуры.

По результатам комплексного исследования свойств композитов на основе ПТФЭ и бентонита показана эффективность использования предварительной механоактивации наполнителя на процессы трибодеструкции ПТФЭ, играющую значительную роль в формировании триботехнических характеристик композитов. Разработаны новые составы композитов с высокими триботехническими характеристиками.

*К. Ф. Ахмадишина, И. И. Бобринецкий, И. А. Комаров, А. М. Маловичко,  
В. К. Неволин, В. А. Петухов*  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

### **Исследование электрических и оптических свойств гибких прозрачных проводящих покрытий на основе пленок углеродных нанотрубок**

Прозрачные электроды являются необходимыми компонентами таких широко распространенных устройств, как плоские дисплеи и солнечные элементы. Однако один из основных материалов, используемых в этих устройствах, оксид индия-олова, обладает рядом недостатков, в особенности малой механической прочностью. С учетом тенденций к созданию устройств произвольной формы в качестве замены ИТО могут быть использованы углеродные наноматериалы, обладающие высокой механической прочностью и гибкостью.

В данной работе была использована подложка полиэтиленфталат (ПЭН), на которую проводилось осаждение углеродных нанотрубок из водного раствора.

Была исследована зависимость сопротивления структур от числа слоев ОСНТ. Показано, что при числе слоев порядка 20 сопротивление структур составляет порядка 0,2–0,4 МОм. С помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ измерен коэффициент пропускания полученных структур. Прозрачность структур уменьшается при увеличении числа слоев и составляет порядка 50 % при числе слоев равном 20.

---

© Ахмадишина К. Ф., Бобринецкий И. И., Комаров И. А., Маловичко А. М., Неволин В. К., Петухов В. А., 2013

Электрические свойства полученных структур при изгибе проводились на самодельном программно-аппаратном комплексе. Было проведено 100 циклов сгибания/разгибания. Сопротивление пленки увеличивается при растяжении пленки на 10 % и уменьшается на 8 % при сжатии пленки. При этом в целом характер зависимости сопротивления от угла изгиба остается линейным и воспроизводится в течение 100 циклов процедуры сжатия/растяжения.

Таким образом, показана возможность создания прозрачных проводящих покрытий из углеродных нанотрубок на гибких полимерных подложках. При этом разработанный метод нанесения позволяет проводить формирования подобных слоев на различных типах поверхностей, включая трехмерные. Данные результаты могут быть использованы для создания функциональных устройств электроники, сенсорной техники и фотовольтаики.

*А. Н. Балахнин, Д. О. Панов, Ю. Н. Симонов*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
e-mail: mto@pstu.ru

### **Комплексная деформационно-термоциклическая обработка как способ диспергирования структуры и повышения уровня свойств низкоуглеродистой конструкционной стали**

В качестве метода диспергирования структуры низкоуглеродистых сталей был предложен способ комплексной деформационно-термоциклической обработки, включающей холодную пластическую деформацию (ХПД) степенью 60 % методом радиальной ковки (РК) закаленной на мартенсит низкоуглеродистой стали и последующую интенсивную термоциклическую (нагрев в соляных ваннах со скоростью 80–90 °С/с, выдержка 35 с, температура нагрева 900 и 1000 °С, количество циклов от 1 до 7) обработку (ТЦО). В качестве материала исследования выбрана конструкционная низкоуглеродистая сталь 10Х3Г3МФ со структурой пакетного мартенсита в исходном состоянии и размером действительного аустенитного зерна 12 мкм.

Результаты исследований показали, что при ТЦО исходно закаленной и холоднотермомоформированной методом РК стали 10Х3Г3МФ наибольшее измельчение зерна аустенита до 1 мкм реализуется после первого цикла нагрева на 900 °С. Увеличение числа циклов до трех вызывает увеличение среднего размера аустенитного зерна до 3,5 мкм, дальнейшее увеличение количества циклов не влияет на средний размер зерна – он сохраняется на уровне 3,5–4 мкм. Увеличение температуры нагрева при ТЦО до 1000 °С приводит

к тому, что после первого цикла зерно аустенита уменьшается до среднего размера 5 мкм и увеличение числа циклов не влияет на его размер. Это объясняется большей скоростью процессов собирательного роста зерна при 1000 °С, чем при 900 °С.

Исследование механических свойств стали 10Х3Г3МФ после обработки по режиму «ХПД 60 % методом РК + один цикл ТЦО при 900 °С» показал, что предел прочности  $\sigma_b$  исходно закаленной стали увеличился с 1290 до 1360 МПа, предел текучести  $\sigma_{0,2}$  – с 940 до 1360 МПа, а ударная вязкость КСТ возросла более чем в 4 раза – с 0,21 до 0,91 МДж/м<sup>2</sup>. Следует отметить, что повышение прочности было реализовано при сохранении высокой пластичности исходного состояния: относительное удлинение  $\delta$  находится на уровне 15–16 %, а относительное сужение  $\psi$  достигает 65–69 %.

Таким образом, можно сделать вывод, что комплексное использование холодной пластической деформации методом радиальной ковки и интенсивной термоциклической обработки является эффективным способом диспергирования структуры и, следовательно, повышения уровня механических свойств конструкционных низкоуглеродистых сталей.

*Е. А. Беляева<sup>1</sup>, Т. Е. Шацкая<sup>1</sup>, В. И. Натрусов<sup>1</sup>,  
В. С. Осипчик<sup>1</sup>, В. В. Тринева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ОАО «НПО «Стеклопластик», Московская обл.

<sup>2</sup> ОАО «ИЭМЗ «Купол», Ижевск

### **Наномодифицированные оксидные матрицы для производства конкурентоспособных композиционных материалов**

Анализ современных тенденций внедрения новых композиционных материалов конструкционного назначения (КМКН) в экономически развитых странах позволяет утверждать, что в ближайшие годы основой ведущих отраслей промышленности станут нанотехнологии.

В этой связи в РФ широко проводятся исследования по созданию конкурентоспособных КМКН на основе минеральных, а также органических волокон и полимерных матриц (ПМ) с повышенными эксплуатационными свойствами с привлечением высоких технологий, одним из приоритетных направлений которых является модификация ПМ и КМКН на их основе наноматериалами (НМ) различной природы [1, 2].

ООО «НПО Стеклопластик» провел ряд исследований по влиянию на эксплуатационные свойства ПМ, преимущественно оксидных, и КМКН на их

основе НМ углеродного и силикатного типов, а также концентратов – нанополупродуктов с оксидами железа, алюминия и кремния, изготовленных на основе промышленных металлосодержащих отходов (ООО «ИНТЕЛПродукт», Казань) [3–5].

Для всех исследованных связующих и КМКН на их основе, изготовленных по препреговой технологии, методом пултрузии, а также контактным способом, установлен положительный эффект от введения практически всех нами использованных НМ в соотношениях от 0,05 до 1,2 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидного олигомера при обязательном условии – их равномерном распределении в объеме ПМ и КМ в целом.

Известны ряд методов и приемов, обеспечивающих равномерность распределения НМ в объеме ПМ, из которых наиболее применимы:

- использование растворов или суспензий НМ в компонентах, хорошо сочетающихся с составом связующего;
- ультразвуковое диспергирование порошковых НМ, таких как использованные нами фуллерен  $C_{60}$  или его смеси  $C_{60/74/84}$ , производства ИПХФ РАН, г. Черноголовка, ультрадисперсные алмазы типа УДАГ производства ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск.

Однако ультразвуковое диспергирование при промышленном производстве КМКН резко снижает их конкурентоспособность по критерию «цена – качество».

НМ силикатного типа ( «Органобентонит» ОАО «Консита», г. Переяславль-Залесский и «Таркосил» ООО «Бардаханов», г. Новосибирск) вводили в эпоксидные композиции простым перемешиванием в процессе смешения всех компонентов связующего, предварительно приготовив их концентрированные коллоидные растворы в эпоксидной смоле или пластификаторах, являющихся компонентами разрабатываемых связующих.

Благодаря технологической простоте их введения в ПМ и сравнительной дешевизне они были рекомендованы для практического применения заводам, например ОАО «БЗС», г. Бийск, выпускающим эпоксидную композитную арматуру методом пултрузии и производящим эпоксидные ремонтные составы для восстановления работоспособности поврежденных газонефтегазопроводов.

С появлением на рынке нового класса НМ – **металл/углеродных нанокompозитов**, соединяющих в себе особенности углеродных наносистем и наноразмерных частиц металлов, представляло большой научный и практический интерес исследовать влияние некоторых видов металлуглеродных наносистем на эксплуатационные свойства эпоксидных матриц, перерабатываемых в КМ (для сравнения с ранее изученными НМ), методом пултрузии.

Эти НМ представляют собой тонкодисперсные суспензии (ТДС) в воде и органических средах, получаемые взаимодействием металлосодержащей

фазы с полимерной фазой в нанореакторах полимерных матриц. Их вводят в эпоксидные связующие также путем простого перемешивания в процессе смешения всех компонентов связующего.

Предварительные результаты, полученные при введении в различных соотношениях 1%-й суспензии меди в изометилтетрагидрофталевоом ангидриде (1 % Cu/ изо МТГФА, ТУ 24 94-001-07502963-2010) в эпоксиангидридное связующее (ЭД-20 + изо МТГФА), предназначенное для изготовления КМ методом пултрузии, показали повышение прочности при растяжении и изгибе, а также адгезии связующего к стекловолкну на 20–25 %, а температуры стеклования – на 15–17 °С по сравнению с таковыми для исходного связующего, при этом соотношение «смола – НМ» составляло 100 : 0,005.

### Библиографические ссылки

1. Раков Э. Г., Баронин И. В. Преодолеть технологическое отставание // Нанотехника. – 2007. – № 3.
2. Ильченко С. И. Разработка и исследование конструкционных углепластиков : дис. ... – ФГУП ВИАМ, 2006.
3. Пат. № 2363712. Высокопрочная полимерная композиция и способ ее получения / Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Смирнов Ю. Н. и др.
4. Пат. № 2386655. Эпоксидная композиция / Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Беляева Е. А. и др.
5. Наномодифицированный композит строительного назначения на основе эпоксиангидридного связующего / Беляева Е. А. и др. // Нанотехника. – 2012. – № 4.

*И. И. Бобринецкий, И. А. Комаров, В. К. Неволин*  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

### Комплексное исследование наноматериалов при создании компонентов углеродной наноэлектроники

Одним из ключевых факторов развития современного высокотехнологического производства является использование последних достижений науки, в частности в области материаловедения. Наиболее перспективным в электронике на сегодняшний день является применение наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, графен и их производные, в качестве активных компонентов сенсорных устройств, транзисторов или элементов токовой разводки. Для создания устройств на основе углеродных наноматериалов чрезвычайно важно провести комплексные исследования их свойств с целью обеспечения понимания механизмов их функционирования в составе устройств.

На сегодняшний день явно заметна тенденция к комплексному исследованию наноматериалов наиболее современными методами: атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия, электронная и ионная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализ, сорбтометрия и термогравиметрия.

Совмещение данных методов позволяет получить максимально полные данные о структуре, составе, фазовых превращениях и размерах наноматериалов и их композитов.

С помощью вышеуказанных методов были проведены комплексные исследования мультиграфеновых пакетов, полученных методами механического расщепления и восстановлением из окиси графена, газовых сенсоров из композита углеродных нанотрубок и нановолокон оксида цинка, биологических сенсоров тромбина, углеродных нанотрубок, синтезированных методом ХОГФ, а также их биологической совместимости.

Использование полученных результатов позволяет выйти на новый уровень в создании электронных устройств на основе наноматериалов, в частности, биологических сенсоров.

Таким образом, были развиты методы комплексного исследования углеродных наноматериалов, которые могут быть распространены на другие типы наноматериалов при их сертификации.

*Д. В. Бологов, Г. П. Фетисов, В. В. Фролова*

Московский авиационный институт (Научно-исследовательский университет)

### **Нанотехнологии в образовательном процессе кафедры**

Наноматериалы и нанотехнологии стали неотъемлемой частью образовательного процесса во многих институтах и университетах. Ряд учебных заведений уже выпускают специалистов в области нанотехнологий, имеются примеры серьезных научных исследований и разработок на основе наноматериалов и нанотехнологий.

Все перечисленное имеет место и на кафедре «Технология конструкционных материалов». По заданию Минобрнауки на кафедре были разработаны комплексы учебно-методических материалов по двум дисциплинам: «Введение в нанотехнологии» и «Нанокристаллические и консолидированные материалы» (автор обоих комплексов Г. П. Фетисов). Комплексы изданы в 2011 году в рамках федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы».

Объем учебно-методического материала очень обширен. Так, «Введение в нанотехнологии» содержит 134 страницы, а «Нанокристаллические и консолидированные материалы» – 272 страницы. Данные учебные пособия предназначены для преподавателей технологии конструкционных материалов.

Учебно-методические пособия включают: 1. Программу дисциплины с распределением часов по формам занятий, видам контроля и т. п. 2. Календарный план. 3. Лекционный курс. 4. Практические занятия. 5. Лабораторный практикум. 6. Тесты к курсу. 7. Вопросы для подготовки к экзамену. 8. Билеты для экзамена.

«Введение в нанотехнологии» предназначено для бакалавров и изучается по учебным планам на первом курсе в первом семестре, объем лекций 34 часа, 42 часа СРС, итоговый вид контроля – зачет.

«Нанокристаллические и консолидированные материалы» изучаются уже в магистратуре в 4-м семестре в объеме 48 часов лекций, 68 часов СРС, итоговый вид контроля – экзамен.

Практика показала, что представленные в докладе учебно-методические материалы могут быть полезны и для преподавателей и студентов других вузов. Они легко адаптируются для вузов различного профиля.

*Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин*

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана

## **Классификация конструкционных наноматериалов**

Конструкционные материалы используются главным образом в машиностроении для изготовления деталей, несущих силовую нагрузку. Поэтому они должны обладать соответствующими механическими свойствами, а заготовки – размерами, достаточными для изготовления деталей. Из этого следует, что конструкционные наноматериалы (КНМ) по своему строению должны быть подобны поликристаллическим материалам, в которых морфологические элементы целиком или полностью имеют нанометровые размеры (наноэлементы). По этому признаку КНМ можно разделить на наноструктурные и нанокомпозитные материалы, в которых с учетом соотношения пространственных размеров наноэлементы могут быть двух-, одно-, и нульмерными. В свою очередь свойства КНМ зависят от структуры наноэлементов. Последняя определяется их размерами или количеством атомов, образующих наноэлементы. Значительное влияние на свойства наноэлементов оказывает состояние их поверхности. Характеристикой его служит тип границ между наноэлементами, который, как и у микроэлементов, может быть когерент-

ным, полукогерентным или большеугловым. Классификация по размерному признаку и состоянию границ позволяет выделить 6 групп нанозаполнителей, ответственных за свойства КНМ.

Имеются предложения о возможности классификации нанозаполнителей и КНМ по способу их получения. Анализ способов получения КНМ показывает, что они, обеспечивая достижение высоких механических свойств, не снимают в большинстве случаев проблему изготовления крупногабаритных заготовок либо деталей. Способы формирования нанозаполнителей и КНМ можно разделить на две группы. Первая – специально разработанные способы, например, для получения графитных нанотрубок, фуллеренов, или способы интенсивной пластической деформации и т. д. Вторая группа – традиционные способы и основанные на них технологии получения материалов. В настоящее время получены наноматериалы следующими способами: изготовлением и консолидацией нанопорошков; закалкой и отпуском сталей; закалкой и старением сплавов; кристаллизацией, рекристаллизацией и перекристаллизацией; пластической деформацией; осаждением нанопленок и нанопокровов. Более подробно эти сведения представлены в журналах «Наноинженерия» (2012. № 6(12) и № 7(13)).

*С. Г. Быстров*

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, e-mail: bystrov.sg@mail.ru

**Исследование локального физико-химического строения  
сверхтонких слоев полимерных композиционных материалов:  
проблемы и решения**

В последние десятилетия в связи с развитием нанотехнологий отчетливо прослеживается тенденция использования полимерных материалов не только в качестве конструкционных, но и в тех областях науки и техники, где требуется проявление специфических свойств молекулярных кластеров или отдельных макромолекул. В качестве примеров можно привести использование полимеров в оптоэлектронных устройствах, устройствах записи информации, нанoeлектронике и наномеханике, в биохимических и биофизических технологиях.

Для целенаправленного регулирования свойств полимерных материалов и создания материалов с заданными характеристиками необходимо иметь достоверную информацию о строении внешней поверхности и межфазных слоев с разрешением по глубине и по площади в нанометровом диапазоне размеров. Существующие физические методы исследования строения по-

верхности полимеров имеют ряд ограничений, в том числе недостаточное разрешение по площади.

Нами создана методология диагностики на наноразмерном уровне особенностей локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов, объединяющая возможности методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, химической силовой микроскопии и селективных химических реакций с использованием ряда оригинальных и усовершенствованных методик.

Методология позволяет получать информацию о локальной физической структуре поверхности полимеров (морфологии, ориентации макромолекул, физико-механических свойствах) и локальном химическом строении поверхности (элементном химическом составе, типах химических связей между атомами на поверхности, наличии и пространственном расположении определенных функциональных групп).

С помощью разработанной методологии получены данные об особенностях локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев ряда полимерных композиционных материалов с пространственным разрешением порядка 20 нм. Установлена взаимосвязь локального физико-химического строения исследованных материалов с их свойствами и предложены модели формирования данных полимерных композиций.

*Ю. М. Васильченко<sup>1</sup>, М. Ю. Васильченко<sup>2</sup>, К. П. Ширококов<sup>1</sup>,  
М. Н. Стрелков<sup>1</sup>, А. В. Перевощикова*

<sup>1</sup>Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

<sup>2</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия

### **Модификация волокон полиэтиленерефталата металл/углеродными наноструктурами**

Волокнистые материалы из чистого и вторичного полиэтиленерефталата получены способом вертикального раздува расплавленного полимера. Основным направлением использования волокон является сбор нефтяных разливов. После отжима волокна собранная нефть пригодна для использования. Перед исследователями поставлены задачи увеличения сорбционной способности волокон по отношению к нефти и улучшения механических характеристик материала.

Для решения поставленных задач использована модификация расплава полимера за счет введения в его состав медь/углеродных наноструктур. На-

---

© Васильченко Ю. М., Васильченко М. Ю., Ширококов К. П., Стрелков М. Н., Перевощикова А. В., 2013

ноструктуры произведены на ОАО «ИЭМЗ «КУПОЛ» и представляют собой медные наночастицы со средним размером 25 нм, покрытые углеродной пленкой. Благодаря своей высокой удельной поверхности частицы способны влиять на надмолекулярную структуру среды, в которую их помещают.

Наноструктуры вводили в расплав непосредственно перед его распылением. Таким образом, получены образцы с различным содержанием добавки. Волокна исследовали с помощью оптической микроскопии, на разрыв и сорбционную способность по отношению к нефти.

С помощью оптической микроскопии исследовался диаметр волокон и их строение. Установлено, что диаметр волокон меняется от 2 до 90 мкм. Чем тоньше волокно, тем больше его удельная поверхность и сорбционная способность. Самое тонкое волокно было получено при содержании добавки 0,7 % от общей массы. Изменение диаметра волокон может быть связано с изменением вязкости расплава в присутствии добавки.

В структуре волокон обнаружены различные дефекты (борозды, переменный диаметр, спайки), которые увеличивают удельную поверхность волокон. Наличие дефектов объясняется особенностями кристаллизации расплава в присутствии добавки. При этом наноструктуры выступают центрами кристаллизации, что приводит к возникновению напряжений в формирующемся волокне малого диаметра.

Важной особенностью волокон с содержанием добавки 0,7 и особенно 0,1 % от общей массы является «распушение» их поверхности в результате формирования более тонких волоконцев на поверхности основного волокна. Возможно, при указанном содержании добавки поверхностный слой уже сформировавшегося волокна остается жидким некоторое время, достаточное для формирования вторичных волоконцев, зародышами которых являются наноструктуры. Эта особенность структуры волокон должна способствовать росту их удельной поверхности и сорбционной способности.

Исследование сорбционной способности волокон в соответствии с их основным назначением проводили по отношению к очищенной от посторонних включений нефти гравиметрическим способом.

Установлено, что волокна, содержащие наноструктуры в количестве  $\omega = 0,5\text{--}0,7$  % от общей массы расплава, обладают повышенной в 1,5–2 раза сорбционной способностью по сравнению с контрольным образцом без добавок. Рост сорбционной способности модифицированных волокон объясняется увеличением их удельной поверхности. При увеличении содержания добавки сорбционная способность падает, что объясняется нарушением процесса раздува в результате агломерации наноструктур в расплаве.

При исследовании прочности на разрыв отдельные волокна зацепляли на кронштейне, установленном на весах, и постепенно нагружали до разрыва. Далее вычислялась нагрузка в Н/мм<sup>2</sup>. Предварительно установлено, что наи-

большей прочностью на разрыв обладают волокна с массовой долей добавки  $\omega = 0,7$  % от общей массы (в 30 раз больше контрольного образца). Рост прочности возникает в результате структурирования полимера, когда добавка играет роль центров кристаллизации или роль наполнителя. Снижение прочности может быть связано с возникновением дисбаланса в колебаниях макромолекул полимера в присутствии наноструктур, а также при достижении критического наполнения материала.

Таким образом, модификация волокон полиэтилентерефталата медь / углеродными наноструктурами открывает новые возможности к улучшению их свойств. В дальнейшем необходимо решить компромиссную задачу – обеспечить максимальную сорбционную способность материала и прочность, достаточную для многократного отжима волокон и их повторного использования для сбора нефти.

*Ю. М. Васильченко<sup>1,2</sup>, А. И. Захаров<sup>2</sup>, В. В. Тринеева<sup>1,2</sup>, В. И. Кодолов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

<sup>2</sup>ОАО «Ижевский электромеханический завод «Купол»

### **Модификация эпоксидных композиций горячего отверждения металл/углеродными наноструктурами**

Перспективным вариантом упрочнения бетонных конструкций является стеклопластиковая арматура. Использование такой арматуры снижает вес строительной конструкции и экономически более выгодно по сравнению с использованием соответствующей стальной арматуры.

При изготовлении арматуры используется стеклопластиковое волокно и связующее на основе эпоксидной композиции горячего отверждения. Задачей исследователей является увеличение прочности изделия на разрыв, повышение его устойчивости к растрескиванию. Этого можно достичь за счет модификации связующего медь/углеродными наноструктурами производства ОАО «ИЭМЗ «Купол». Добавка представляет собой нанокомпозитный материал, который содержит наночастицы меди, покрытые углеродными нанопленками. Средний размер частиц составляет 25 нм. Благодаря своей высокой удельной поверхности, частицы способны влиять на надмолекулярную структуру среды, в которую их помещают.

В ходе эксперимента наноструктуры вводили в эпоксидную композицию в составе тонкодисперсных суспензий на основе стандартного отвердителя (изометилтетрагидрофталевый ангидрид) с различным содержанием добавки.

Исследованиям подвергалась степень отверждения модифицированных эпоксидных композиций и прочность отвержденного состава на разрыв.

Исследования степени отверждения эпоксидной композиции осуществлялись путем оценки площади пика ИК-спектра, относящегося к валентным колебаниям эпоксидного кольца ( $924 \text{ см}^{-1}$ ) (Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам : пер. с англ. М. : Энергия, 1973. 415 с.). В процессе отверждения композиции при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит раскрытие эпоксидных колец, что выражается в уменьшении площади пика с течением времени.

Установлено, что введение добавки в количестве сотых долей процента от общей массы приводит к снижению степени отверждения на начальных этапах процесса (в первый час). В конце эксперимента степень отверждения эпоксидной композиции и контрольного состава сравнивались. Такие изменения в процессе отверждения состава могут способствовать формированию более упорядоченной сетчатой структуры материала, что скажется на его механических свойствах, в том числе на прочности.

Для исследования прочности модифицированной эпоксидной композиции на разрыв состав заливали в специальные формы и отверждали. Полученные образцы испытывали на разрывной машине.

Установлено, что при содержании добавки в количестве тысячных долей процента от общей массы композиции прочность состава возрастает на 30 % по сравнению с контрольным составом. Это может быть связано с более упорядоченным отверждением композиции в присутствии добавки.

Таким образом, установлено, что введение медь/углеродных наноструктур в состав эпоксидной композиции горячего отверждения приводит к изменению параметров отверждения и улучшению механических характеристик материала.

*А. В. Вахрушев, А. Ю. Федотов*

Институт механики УрО РАН, Ижевск, e-mail: alezfed@gmail.com

### **Исследование свойств наночастиц и нанокомпозитов методами математического моделирования**

Изучение процессов взаимодействия и формирования веществ на наноровне позволяет получать новые функциональные возможности материалов, а также отслеживать их свойства и особенности строения, определять их молекулярную структуру. В связи со сложившейся ситуацией вопросу формирования наночастиц, а также получению однородных нанодисперсных

смесей из них и других наноэлементов для изготовления нанокомпозитов с однородными и стабильными по объему материала характеристиками уделяется значительное внимание. Экспериментальное исследование механизмов формирования наночастиц является технически сложной и трудоемкой задачей, вследствие малости размеров данных объектов. Моделирование является альтернативным и перспективным способом изучения механизмов формирования нанообъектов и весьма актуально. Важной задачей является определение физико-механических, структурных, количественных характеристик от размера и формы сформированных наночастиц.

Целью работы является описание методики моделирования структурных, количественных и упругих свойств наночастиц и композиционных материалов на их основе на протяжении всего жизненного цикла наночастиц, начиная от формирования и заканчивая этапом использования. Ценность исследования для практики состоит в том, что оно связано с расчетом реального процесса формирования наночастиц, получением зависимости упругих характеристик от размера наночастиц, что позволит обеспечить производство нано- и микрокомпозиционных материалов с требуемыми заказчиком упругими свойствами.

Работа является развитием более ранних исследований [1, 2] и выполнена при поддержке президиума УрО РАН в рамках научного проекта молодых ученых № 13-1-НП-196 «Исследование физико-механических свойств наноструктур на основе кремния и металлов».

### **Библиографические ссылки**

1. *Vakhrouchev A. V., Fedotov A. Y., Vakhrushev A. A.* Modeling of processes of composite nanoparticle formation by the molecular dynamics technique. Part 1. Structure of composite nanoparticles // *Nanomechanics Science and Technology. An International Journal.* – 2011. – Vol. 2, issue 1. – P. 9–38.
2. *Vakhrouchev A. V., Fedotov A. Y., Vakhrushev A. A.* Modeling of processes of composite nanoparticle formation by the molecular dynamics technique. Part 2. Probabilistic laws of nanoparticle characteristics // *Nanomechanics Science and Technology. An International Journal.* – 2011. – Vol. 2, issue 1. – P. 39–54.

А. А. Викарчук<sup>1</sup>, М. В. Дорогов<sup>1</sup>, О. А. Довженко<sup>2</sup>, Е. Ю. Чернохаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тольяттинский государственный университет  
<sup>2</sup>ООО «Нанотехнологии для экологии», Тольятти

## **Физические основы создания из металлических и косаэдрических микрочастиц специфических нанообъектов и нанокатализаторов с развитой поверхностью**

В настоящее время 90 % нанопродукции выпускается с использованием катализаторов, объем их производства в мире достиг 800 тыс. тонн в год! Традиционные технологии получения катализаторов на керамической или оксидной пористой основе (компактирование, диффузионное насыщение, нанесение суспензии и др.) порождают у катализаторов массу недостатков, в частности: малую удельную поверхность, слабую адгезию металла и основы, низкую механическую прочность, плохую регенерацию, плохой теплообмен и контакт с газом и др.

Перспективными здесь могут стать нанокатализаторы на основе частиц с развитой поверхностью из неблагородных металлов, закрепленные и нанесенные на металлические сетчатые и спиральные носители, не имеющие вышеперечисленных недостатков. Их разработке и исследованию посвящена данная работа.

Новизна работы состоит в том, что принципиально новые нанокатализаторы предлагается получать из икосаэдрических микрочастиц на основе ГЦК – металлов, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка и содержащих уже в исходном состоянии высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа. Именно специфика этих частиц – особая огранка, наличие в них осей симметрии пятого порядка, дисклинаций, большая запасенная энергия – способствует образованию в них полостей в процессе отжига, а на их поверхности – вискеро́в, нанопор и специфического рельефа.

Основная идея работы заключается в том, чтобы большую упругую энергию, запасенную в объеме ИМЧ в процессе электрокристаллизации в виде дисклинационных дефектов, целенаправленно превратить в поверхностьную, то есть создать нано- и микрообъекты с развитой поверхностью (до 300 м<sup>2</sup>/г).

Сами частицы и слои из них предполагается получать методом электроосаждения металла на носители из раствора электролита, затем для получения нанопористых частиц, покрытий, нанокатализаторов проводится специальная термообработка, при которой частицы спекаются, окисляются, теряют огранку, на их поверхности растут вискеро́вы и образуются нанопоры, удельная поверхность микрочастиц увеличивается на порядки.

---

© Викарчук А. А., Дорогов М. В., Довженко О. А., Чернохаева Е. Ю., 2013

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания (тема № 7.1179.211) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий (госконтракт 10841р/19732).

*Д. С. Вохмянин, С. Е. Порозова, В. О. Шоков*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

### **Влияние осадителя на синтез нанопорошка диоксида циркония**

Одним из вариантов золь-гель технологии является способ получения нанопорошков диоксида циркония из водно-этанольных растворов соответствующих солей с полимерными добавками. При реализации этого способа образование золя, а затем и его коагуляция происходят под действием разбавленного водного раствора аммиака. Полученные после прокаливания коагулятов порошки характеризуются удельной поверхностью до 50–60 м<sup>2</sup>/г, размером частиц 20–45 нм (по данным сканирующей электронной микроскопии), размером кристаллитов 10–20 нм. При осаждении рекомендуется поддерживать рН среды. Исследовали возможность замены водного раствора аммиака на аммиачный буферный раствор. Порошки диоксида циркония состава (мол.%) ZrO<sub>2</sub>-1,7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5,9%CeO<sub>2</sub> получали из водно-этанольных растворов оксихлорида циркония и нитратов иттрия и церия (III). В качестве полимерной добавки использовали водный раствор агар-агара. Осаждение проводили рассчитанным количеством водного раствора аммиака (вариант 1) или аммиачного буферного раствора с рН = 9 (вариант 2). Дифференциально-термический анализ (ДТА) коагулятов осуществляли на дериватографе системы Paulic-Paulic-Erdey при скорости нагрева до 1000 °С 5 град/мин. Потери массы составили 25 и 27 % соответственно. На дериватограмме варианта 1 отмечены эндоэффект при 150 и экзоэффекты при 260, 450, 780 °С. Положение пиков термических эффектов для варианта с буферным раствором смещено (135, 285 и 460 °С). Незначительный экзоэффект при 780 °С на дериватограмме порошка, синтезированного с применением буферного раствора отсутствует. Фазовый состав полученных порошков после термообработки при температуре 530 °С исследовали методом рамановской спектроскопии на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Оба порошка хорошо окристаллизованы. С применением аммиака получен порошок тетрагональной модификации. В составе порошка, полученного с применением аммиачного буфера, присутствует значительное количество моноклинной модификации.

Таким образом, использование аммиачного буфера оказывает влияние на формирование коагулята и в последующем порошка диоксида циркония. Однако полученные данные требуют только незначительного изменения параметров низкотемпературной термообработки. Эксперименты по компактированию порошков не показали каких-либо различий. Основным критерием применимости в данном случае может быть только спекаемость полученного порошка, но какие-либо изменения в поведении порошка при температурах свыше 1000 °С также не отмечены.

*И. А. Гаджибекова*

Дагестанский государственный технический университет, Махачкала

### **Разработка технологии оперативного управления информацией при проектировании ассортимента производственной одежды**

Современный этап экономического развития страны характеризуется в первую очередь неуклонным повышением мобильности факторов производства во всех отраслях экономики, а также ростом конкуренции между фирмами-производителями (в том числе и спецодежды) при повышении однородности одноименных товаров и стабилизации цен на эти товары.

В условиях необходимости оперативного принятия решений и проблем финансирования малых предприятий, которые обеспечивают продукцией около 40 % рынка спецодежды, большие временные и материальные вложения фирм-разработчиков и производителей ПО в изучение условий труда на предприятии – потребителе спецодежды для ее полного соответствия условиям эксплуатации нельзя считать целесообразными. В большинстве же предыдущих работ по формированию ассортимента спецодежды именно эти исследования лежали в основе теоретических и практических разработок. На наш взгляд на современном этапе эффективно в качестве краеугольного камня могут быть использованы нормированные отраслевые ассортименты, сформированные в обязательных для исполнения Типовых нормах бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам профессий и должностей всех отраслей экономики (ТОН), утвержденных постановлениями Министерства труда и социального развития Российской Федерации в 1997–2001 годах. В соответствии со ст. 17 Федерального закона «Об основах охраны труда в Российской Федерации» и ст. 149 Кодекса законов о труде Российской Федерации работникам, занятым на работах с вредными или опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных

с загрязнением, выдаются бесплатно сертифицированные специальная одежда, специальная обувь и другие средства индивидуальной защиты в соответствии с нормами, утвержденными в порядке, определенном Правительством Российской Федерации. Надлежащее выполнение ТОН возложено на работодателя, а контроль – на государственных инспекторов труда по субъектам Российской Федерации.

При этом нельзя обойти вниманием тот факт, что действующие ТОН хотя и являются сравнительно недавно утвержденными, далеки от совершенства. Главный их недостаток в том, что большинство новых разработок в области СИЗ и безопасности труда оказались не включенными в эти нормы. Кроме того в ТОН практически отсутствует нормирование СИЗ для специалистов и руководителей производства, которые большую часть рабочего времени проводят на рабочих местах подчиненного персонала, т. е. находятся под воздействием тех же опасных и вредных факторов, что и подчиненные производители работ. Следует, однако, отметить, что указанные недостатки ТОН решаются путем постоянного внесения в них изменений по предложениям предприятий и введением Коллективных договоров, обязательным приложением к которым являются Нормы бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и других СИЗ, разработанные для конкретного предприятия на основе ТОН, но включающие в себя отраженную в номенклатуре СИЗ специфику предприятия.

Необходимо отметить, что содержание ТОН является доступной информацией [1, 2, 3, 4] и при условии ее структурирования может быть представлено в электронном виде, удобном для отборов и группировок при формировании ассортимента как предприятия – изготовителя ПО, так и предприятия-потребителя.

Используя информацию, заключенную в ТОН и дополняемую нормами предприятий – заказчиков ПО, предприятие – разработчик и изготовитель ПО может в конечном счете стать обладателем уникальной информации о реальных отраслевых ассортиментах и в соответствии с ними корректировать и расширять свой собственный ассортимент ПО, который будет соответствовать структуре совокупного спроса, т. е. предпочтению потребителей.

Современные информационные технологии позволяют оперативно реагировать на адаптационные ситуации минимизируя издержки, что, безусловно, отвечает интересам максимизации прибыли производителей ПО и интересам максимизации полезности потребителей.

Для решения поставленной задачи была разработана информационная система с использованием специального программного комплекса «Системы управления базами данных» (СУБД), позволяющая осуществить качественный скачок в оперативном управлении непрерывно растущим объемом информации в сфере всего жизненного цикла ассортимента ПО.

В основу нашей разработки положены два основных массива информации. Первый массив – это нормированный отраслевой ассортимент производственной одежды (ТОН). Второй – условия эксплуатации (УЭ) производственной одежды в различных отраслях экономики. Несмотря на огромную значимость этой информации для оптимизации выбора изделий ПО и постоянным оперированием характеристик УЭ при составлении заявок предприятий на производственную одежду, данный массив информации должен образом не структурирован. Отдельные попытки, предпринятые в этом направлении, не привели к оптимизации процесса, а лишь внесли дополнительную неопределенность в процесс выбора конкретных изделий ПО.

Для решения основной задачи оба информационных массива были структурированы в автоматизированные информационные блоки, позволяющие с помощью логических справочников сформировать результирующий блок отраслевых ассортиментов, который, в свою очередь, позволит оперативно в автоматическом режиме разработать ассортимент конкретного предприятия и выбрать изделия ПО из предлагаемых моделей одной или нескольких фирм – производителей ПО.

Для отработки методики формирования информационного блока в качестве основной выбрана отрасль экономики «паросиловое и энергетическое хозяйство», являющаяся частью топливно-энергетического комплекса (ТЭК) России. Основными видами деятельности предприятий отрасли является выработка и снабжение тепловой энергией, покупка, транспортировка и перепродажа тепла, эксплуатация инженерных теплосетей. Такой выбор обусловлен значимостью и массовостью предприятий данной отрасли. Эффективностью деятельности предприятий ТЭК обусловлена эффективность других отраслей экономики, и предприятия данной отрасли расположены в большинстве населенных пунктов Российской Федерации, следовательно, востребованность информации по данной отрасли будет максимальной. В качестве дополнительных отраслей выбраны: «сквозные профессии», «нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность», а также «жилищно-коммунальное хозяйство». Данные отрасли выбраны исходя из того, что на предприятиях, занимающихся обслуживанием паросилового и энергетического хозяйства, используются рабочие, профессии которых относятся к вышеперечисленным отраслям.

В результате апробации информационной системы установлено, что все разработанные процедуры обеспечивают оперативное формирование ассортимента ПО предприятия-потребителя и удобны в использовании. Было также установлено, что при необходимости выбора одной модели из предлагаемого модельного ряда представитель предприятия-потребителя столкнулся с рядом трудностей, связанных с половозрастной спецификой предприятия. На «ЮГК-ТГК-8» на всех профессиях и должностях заняты мужчины, при-

чем основной возраст работающих 30–40 лет. Модельный же ассортимент фирмы-производителя не предполагает выделение отдельных возрастных групп. В связи с этим для окончательного выбора конкретных моделей потребовались многочисленные консультации с представителями профессий, что, безусловно, повлияло на оперативность формирования ассортимента предприятия. Сложившаяся ситуация позволила нам определить необходимость проведения анкетного опроса работающих разных возрастных групп с целью выявления модельно-конструкторских предпочтений и разработки рекомендаций для предприятий – производителей ПО.

На основе логических моделей процесса формирования взаимосвязанных ассортиментов различного назначения и его структуру разработано программное обеспечение предусмотренных процедур обработки и реализации событий информационной системы. На прикладную программу для ЭВМ получено свидетельство № 2006611472.

### **Библиографические ссылки**

1. Сурженко Е. Я., Хлебникова Е. Л., Максимов В. А. Методы анализа проектных ситуаций при планировании разработок спецодежды // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 1985. – № 4.

2. Таитобаева Б. Э. Разработка принципов формирования рациональной структуры ассортимента производственной одежды : дис. ... канд. техн. наук : 05.19.04 ; Защищена 29.12.98 ; утв. 11.06.99. – СПб., 1998. – 179 с. – Библиогр. с. 171–179.

3. Св. № 2006611472 об официальной регистрации базы данных «Отраслевой ассортимент» / Е. Я. Сурженко, И. А. Гаджибекова, Л. Е. Сырковская. – Зарегистр. в реестре программ РОСАПО 20.06.2006.

4. Гаджибекова И. А. Технология решения разноуровневых задач формирования ассортимента производственной одежды : дис. ... канд. техн. наук : 05.19.04 ; Защищена 27.05.07 ; утв. 09.11.07. – СПб., 2007. – 179 с. – Библиогр. с. 171–179.

*З. Д. Гасанов*

Сибирский федеральный университет, Красноярск

### **Высокоэнергетические методы воздействия на дезинтеграцию агломератов детонационных наноалмазов**

Развитие нанотехнологий сдерживается дороговизной методов получения наноматериалов и их малой производительностью. Применение наноалмазов, полученных высокопроизводительным детонационным методом (Получение алмазов из взрывчатых веществ / А. И. Лямкин, Е. А. Петров, А. П. Ершов

[и др.] // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611–613.), в жидких средах (смазки, электролиты для гальванических износостойких и защитных покрытий, полировальные составы и др.) часто ограничено присутствием агломератов, образовавшихся в технологическом процессе выделения алмазов из продуктов синтеза и сушки. Так, в водной суспензии присутствуют агрегации размером от сотен до нескольких тысяч нанометров. Поиск методов дезинтеграции подобных агломератов является актуальной проблемой, равно как и задача повышения устойчивости жидких сред с наноалмазами к разделению.

В работе рассмотрены три эффективных метода воздействия на водную суспензию наноалмазов: ультразвук (прибор УЗДН-1 с рабочей частотой 22кГц и 44кГц), кавитация (вращающийся клин с частотой 10–20 тысяч об/мин.) и лазерное излучение (фемтосекундный лазер Tsunami, длина волны 800 нм, мощность 840–860 МВт). Времена воздействия варьировались от нескольких секунд до нескольких минут. Контроль распределения по размерам осуществлялся анализатором «CPS Disc Centrifuge Model DC 24000».

После проведения экспериментов, в которых менялись интенсивность и время воздействия каждым методом, был сделан сравнительный анализ. Он показал, что наиболее эффективным и производительным методом дезинтегрирования является кавитация. После такой обработки средний размер агрегатов достигает 40–50 нм при исходном среднем размере около 500 нм. Размер первичного кристалла алмаза составляет 4–5 нм. Обработка ультразвуком уменьшает размер части агломератов до 60 нм, а лазерная обработка – до 70–80 нм.

Кавитационный способ имеет существенные преимущества (возможность обработки больших объемов за сравнительно небольшие времена), которые позволяют рассматривать его как перспективный для промышленного применения.

*В. И. Графутин*<sup>1</sup>, *И. М. Бритков*<sup>2</sup>, *С. С. Евстафьев*<sup>2</sup>, *О. М. Бритков*<sup>2</sup>,  
*В. А. Илюхин*<sup>1</sup>, *О. В. Илюхина*<sup>1</sup>, *Г. Г. Мясничева*<sup>1</sup>, *Г. И. Савельев*<sup>1</sup>, *Е. П. Прокопьев*<sup>1</sup>,  
*А. С. Тимошенко*<sup>2</sup>, *С. П. Тимошенко*<sup>2</sup>, *Ю. В. Фунтиков*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ имени А. И. Алиханова»

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

e-mail: epprokopiev@mail.ru

## **Исследования нанообъектов в материалах на основе кремния методами позитронной аннигиляционной спектроскопии**

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) (<http://www.rusnorg.org/pubs/reviews/8233.htm>), позволяющая определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра, включает себя в основном три метода измерений: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) (<http://www.rusnorg.org/pubs/reviews/8233.htm>). Метод ВРАФ дает сведения об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, а методы УРАФ и ДУАЛ дают информацию о распределении импульсов электронов и о химическом составе среды, окружающей нанообъекты, в месте аннигиляции. Имеются две группы этих методов ПАС. В первой группе используются медленные позитроны, позволяющие исследовать приповерхностные слои на небольших глубинах. Во второй группе используются быстрые позитроны, проникающие в исследуемый объект на большие глубины  $\geq 50$  мкм и дающие информацию о типе, концентрации и распределении дефектов во всем объеме твердого тела.

Здесь рассматриваются методы определения размеров сферических и цилиндрических нанообъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанообъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах (например, пористые кремний и диоксид алюминия, имеющих систему столбчатых цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности подложки), а также облученных протонами и тяжелыми ионами тонких пластин элементарных полупроводниках типа германия и кремния на основе теоретических представлений, развитых нами и различные примеры их применений.

---

© Графутин В. И., Бритков И. М., Евстафьев С. С., Бритков О. М., Илюхин В. А., Илюхина О. В., Мясничева Г. Г., Савельев Г. И., Прокопьев Е. П., Тимошенко А. С., Тимошенко С. П., Фунтиков Ю. В., 2013

В. И. Графутин<sup>1</sup>, И. М. Бритков<sup>2</sup>, С. С. Евстафьев<sup>2</sup>, О. М. Бритков<sup>2</sup>, В. А. Илюхин<sup>1</sup>,  
О. В. Илюхина<sup>1</sup>, Г. Г. Мясичева<sup>1</sup>, Г. И. Савельев<sup>1</sup>, Е. П. Прокопьев<sup>1</sup>,  
А. С. Тимошенко<sup>2</sup>, С. П. Тимошенко<sup>2</sup>, Ю. В. Фунтиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ имени А. И. Алиханова»

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

e-mail: eprokopiev@mail.ru

## **Методом УРАФ и ВРАФ определены размеры и концентрации нанодфектов в пористых и облученных материалах на основе кремния и железа**

Методом УРАФ и ВРАФ определены размеры и концентрации нанодфектов в пористых и облученных материалах на основе кремния и железа. Показано, что одним из эффективных методов определения средних размеров нанообъектов  $\bar{R}$  (свободных объемов вакансий, пор, полостей, пустот и т. д.), их средних значений концентрации  $\bar{N}$  и химического состава в месте аннигиляции позитрона в некоторых дефектных материалах (и в большом числе технически важных материалах и наноматериалах, таких как металлы и сплавы) является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Это позволяет определять средние значения доли свободного вакансионного (порового) пространства  $\bar{V}_{rad} = (4/3)\pi\bar{R}^3 \cdot \bar{N}$ , образующегося в материалах электронной и ядерной техники в процессе их эксплуатации. При этом возможно выдвинуть важную идею поиска корреляции между значениями  $\bar{V}_{rad}$  и механическими и другими свойствами материалов. Проведенные нами экспериментальные исследования нанообъектов в сталях различных марок, используемых в качестве конструкционных материалов в современных ядерных реакторах, возможно, подтверждают сделанное предположение. Особое значение при этом должно уделяться экспериментальным методам определения прочности и хрупкости металлов и сплавов, облученных нейтронами. Особо важным обстоятельством при этом имеет поиск критических дефектов, сильно нарушающих механические и радиационные свойства.

Особое значение имеют такого рода исследования монокристаллического кремния различных марок (*n*-типа, *p*-типа, *i*-типа), а также чистого, нелегированного, монокристаллического, бездислокационного кремния, выпускаемых промышленностью. Возможно, это позволит осознанно выбирать тот или иной тип кремния для производства определенного типа приборов.

---

© Графутин В. И., Бритков И. М., Евстафьев С. С., Бритков О. М., Илюхин В. А., Илюхина О. В., Мясичева Г. Г., Савельев Г. И., Прокопьев Е. П., Тимошенко А. С., Тимошенко С. П., Фунтиков Ю. В., 2013

### **Определение методом УРАФ электронных свойств переходных металлов**

По параметрам углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) (см. формулы ((1), (2)) в [1]) ( $I_p$  – доля параболической составляющей в спектре УРАФ;  $\theta_p$  – угол пересечения параболической составляющей спектра УРАФ с осью абсцисс) определены электронные свойства ряда переходных металлов, характеризуемых параметрами ( $N_p$  – концентрация электронов в зоне проводимости;  $E_f$  – энергия Ферми;  $N_A$  – концентрация атомов металла;  $Z$  – число валентных электронов, приходящихся на один атом):

$$N_p = 4,6 \cdot 10^{21} (E_f)^{3/2}; \quad (1)$$

$$E_f = 0,256 \cdot \theta_p^2. \quad (2)$$

В таблице работы [2] приведены данные по электронным свойствам чистых металлов. Для переходных металлов наблюдается четкая корреляция температуры плавления с числом неспаренных d-электронов (помечены желтым). Чем больше этих (неспаренных) электронов, тем выше температура плавления. Корреляции с общим числом d-электронов нет. Так, у меди (3d-электроны), палладия (4d-электроны), золота (5d-электроны) оболочки с d-электронами заполнены полностью, а температуры самые низкие в своих рядах. Обращают на себя внимание технеций, вольфрам и рений. У технеция в разных справочниках приводится разная конфигурация внешней электронной оболочки 4d6s1 (4d5s2). На наш взгляд в этом случае более правильной будет конфигурация с шестью d-электронами. Если такого рода рассуждения правильны, то у вольфрама оболочка должна быть 4f145d56S1, а у рения 4f145d66S1. Нам кажется, что неспаренные d-электроны характеризуют склонность металлов к образованию ковалентных связей, которые более сильные, чем металлические связи. Эти свойства и определяют увеличение температуры плавления с ростом числа неспаренных d-электронов. В литературе ссылок на подобное объяснение мы не нашли. Эти эффекты также могут объяснять наличие возможных вязкохрупких модифицированных переходов типа Иоффе [3, 4] в конструкцион-

ных материалах (металлах и сплавах) в условиях облучения их нейтронами при повышенных температурах [3, 4].

Действительно, облучение металлов и сплавов нейтронами при температурах ниже  $0,3 T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления, повышает их прочность в результате образования радиационных нарушений и дефектов, являющихся препятствием для движения дислокаций, но при этом радиация существенно, а при больших дозах катастрофически ухудшает их деформационные и пластические свойства. Это обстоятельство (радиационная хрупкость) ограничивает эксплуатационный ресурс многих сплавов, используемых в ядерной энергетике: с ростом дозы облучения чувствительность сплавов к ударным нагрузкам возрастает.

Далее в первой части таблицы приведены металлы от индия до алюминия, которые были выбраны в качестве объектов исследований. У этих металлов на внешней оболочке есть только s-электроны и p-электроны. Эти металлы отдают все внешние электроны в зону проводимости, и у них между атомами существует только металлическая связь. Температуры плавления у этих металлов очень низкие – много ниже температуры плавления переходных металлов. В правой части таблицы приведены параметры аннигиляционных спектров. Здесь также видно, что параболическая составляющая спектра уменьшается с ростом температуры плавления. Работы в этом направлении продолжаются.

### Библиографические ссылки

1. Определение размеров и концентраций нанообъектов в облученных металлах и сплавах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / В. И. Графутин [и др.]. – 2011. – № 7. – С. 30–41.
2. Графутин В. И., Прокопьев Е. П. Определение методом УРАФ электронных свойств переходных металлов // Современные материалы и технологии. – 2012. – № 3. – URL: [www.es.gae.ru/mmt/145-470](http://www.es.gae.ru/mmt/145-470) (дата обращения: 26.03.2012).
3. Исследование тонкой структуры материалов корпусов реакторов ВВЭР-440 после облучения, отжига и повторного облучения / С. В. Рогожкин [и др.]. – Отраслевой семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (Обнинск, 21–23 апреля 2009 г.).
4. Малыгин Г. А. Анализ параметров хрупко-вязкого перехода при ударном нагружении облученных нейтронами металлов и сплавов с ОЦК-решеткой // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – Вып. 9. – С. 1622–1628. – URL: <http://journals.ioffe.ru/ftt/2006/09/p1622-1628.pdf>

Электронные свойства чистых металлов

Металл	Электронная оболочка	Ориентация спинов электронов d-оболочки	Температура плавления (°C)	$N_p \times 10^{22}$ расчет	$N_p \times 10^{22}$ exp.	$E_T$ , эВ exp.	$N_A \times 10^{22}$	Z exp.	Z расчет	$I_p$ (%)
In	$4d^{10}5s^25p^1$		156	11,50	11,4	8,5	3,80	3	3	56
Sn	$4d^{10}5s^25p^2$		232	14,80	13,8	9,6	3,70	3,7	4	64
Bi	$5d^{10}6s^26p^3$		271	14,10	12,9	9,2	2,80	4,6	5	55
Pb	$5d^{10}6s^26p^2$		328	13,20	10,5	8,0	3,30	3,2	4	41
Zn	$3d^{10}4s^2$		420	13,10	11,9	8,7	6,57	1,8	2	45
Mg	$2s^22p^63s^2$		649	8,60	9,4	7,5	4,30	2,18	2	72
Al	$3s^23p^1$		660	18,10	18,8	11,6	6,0	3,13	3	69
Sc	$3d^14s^2$	↑	1541	8,0					2	
Ti	$3d^24s^2$	↑↑	1660	11,4	15,3	10,3	5,7	2,68	2	16,2
V	$3d^34s^2$	↑↑↑	1887	14,45	8,0	6,7	7,2	1,1	2	2
Cr	$3d^54s^1$	↑↑↑↑↑	1857	8,3	11,3	8,5	8,3	1,36	1	9,2
Mn	$3d^54s^2$	↑↑↑↑↑	1962	15,8					2	
Fe	$3d^64s^2$	↑↑↑↑↑↑	1540	17,0	9,0	7,3	8,50	1,05	2	12,4
Co	$3d^74s^2$	↑↑↑↑↑↑↑	1495	18,2					2	
Ni	$3d^84s^2$	↑↑↑↑↑↑↑↑	1453	18,26	8,2	6,8	9,13	1,0	2	17,8
Cu	$3d^{10}4s^1$	↑↑↑↑↑↑↑↑↑	1084	8,50	10,3	8,0	8,50	1,2	1	38
Y	$4d^15s^2$	↑	1522	6,06					2	
Zr	$4d^25s^2$	↑↑	1852	8,58					2	
Nb	$4d^45s^1$	↑↑↑↑	2468	5,56					1	
Mo	$4d^55s^1$	↑↑↑↑↑	2617	6,41	2,2	2,9	6,4	0,34	1	0,9
Tc	$4d^65s^1 (4d^55s^2)$	↑↑↑↑↑↑	2172	7,07					1	
Rn	$4d^75s^1$	↑↑↑↑↑↑↑	2061	7,39					1	

Окончание табл.

Металл	Электронная оболочка	Ориентация спинов электронов d-оболочки	Температура плавления (°С)	$N_p \times 10^{22}$ расчет	$N_p \times 10^{22}$ exp.	$E_f$ , эВ exp.	$N_A \times 10^{22}$	Z exp.	Z расчет	$I_p$ (%)
Rh	$4d^8 5s^1$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	1966	7,26					1	
Pd	$4d^{10}$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	1554							
Yb	$4f^4 6s^2$		824	2,42					2	
Lu	$4f^4 5d^1 6s^2$	$\uparrow$	1663	3,39					2	
Hf	$4f^4 5d^2 6s^2$	$\uparrow\uparrow$	2230	4,49					2	
Ta	$4f^4 5d^3 6s^2$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	2741	5,54					2	
W	$4f^4 5d^4 6s^2$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	3422	6,32					2	
Re	$4f^4 5d^5 6s^2$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	3180	6,80					2	
Os	$4f^4 5d^6 6s^2$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	3054	7,15					2	
Ir	$4f^4 5d^7 6s^2$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	2174	7,10					2	
Pt	$4f^4 5d^9 6s^1$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	1772	6,62					1	
Au	$4f^4 5d^{10} 6s^1$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	1064	5,91					1	
Hg	$4f^4 5d^{10} 6s^2$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	-39	4,07					2	

Примечание к таблице:  $N_p$  – концентрация электронов в зоне проводимости;  $E_f$  – энергия Ферми;  $N_A$  – концентрация атомов металла; Z – число валентных электронов, приходящихся на один атом;  $I_p$  – доля параболической составляющей в спектре углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ);  $\theta_p$  – угол пересечения параболической составляющей спектра УРАФ с осью абсцисс.

*В. Е. Громов*<sup>1</sup>, *В. А. Гришунин*<sup>2</sup>, *С. В. Воробьев*, *С. В. Райков*<sup>1</sup>,  
*Ю. Ф. Иванов*<sup>3</sup>, *С. В. Коновалов*<sup>1</sup>, *И. А. Комиссарова*<sup>1</sup>, *Н. С. Дербичева*<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк  
e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

<sup>2</sup> ОАО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

<sup>3</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, e-mail: yufi@mail2000.ru

### **Влияние электронно-пучковой обработки на эволюцию наноструктурно-фазовых состояний в сталях при многоциклового усталости**

Выполнено исследование влияния электронно-пучковой обработки (ЭПО) на формирование и изменение структурно-фазовых состояний в сталях различных структурных классов (08X18H10T, 20X23H18 и Э76Ф), приводящей увеличению усталостной долговечности до 3,5 раз. ЭПО поверхности сталей осуществляли электронным пучком в следующем режиме: энергия электронов  $E = 18$  кэВ; длительность импульса воздействия пучка  $\tau = 50$  мкс; количество импульсов  $N = 3$ ; плотность энергии пучка  $E_S = 10$ -25 Дж/см<sup>2</sup>. Исследования структурно-фазового состояния стали проводили методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции. Усталостные испытания проводили на специальной установке по схеме циклического асимметричного консольного изгиба. Установлено, что ЭПО стали 08X18H10T приводит к плавлению поверхностного слоя и сопровождается формированием структуры ячеистой кристаллизации (средний размер 319,6 нм). В стыках и вдоль границ ячеек располагаются частицы карбида титана состава TiC (средний размер 18,5 нм). В объеме ячеек кристаллизации выявляются дислокации со скалярной плотностью  $3,6 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. ЭПО стали 20X23H18 приводит к образованию в слое, расположенном на глубине  $\approx 10$  мкм от поверхности, сетчатой дислокационной субструктуры со скалярной плотностью  $\approx 3,8 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и микродвойников. Выявлены частицы карбидов типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> состава (Fe, Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> с размерами от 30 до 60 нм. При ЭПО стали Э76Ф в поверхностном слое формируется крайне неоднородная структура. Наряду со структурой ячеистой кристаллизации, содержащей наноразмерные кристаллы мартенсита, в поверхностном слое выявляются зерна со структурой пакетного мартенсита, поперечные размеры кристаллитов которых изменяются в пределах от 85 до 220 нм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (соглашение № 14.В37.11.0071).

---

© Громов В. Е., Гришунин В. А., Воробьев С. В., Райков С. В., Иванов Ю. Ф., Коновалов С. В., Комиссарова И. А., Дербичева Н. С., 2013

## **Применение методов рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов**

В настоящее время рентгеновская дифрактометрия является одним из наиболее мощных и распространенных инструментов исследования материалов. В цикле работ проведено изучения наноматериалов методами качественного и количественного фазового анализа, прецизионного измерения периодов решетки, расчета состава твердого раствора, определения средних размеров областей когерентного рассеяния, расчета распределения областей когерентного рассеяния по размерам.

Результаты экспериментов позволили определить ряд особенностей структурного состояния наноматериалов, отличающих их от крупнокристаллических аналогов. Установлена взаимосвязь размерных характеристик, присутствующих наноматериалам. Предложена методика расчета состава двухкомпонентного твердого раствора в наноразмерном состоянии.

*В. В. Дябденков<sup>1</sup>, В. Р. Микрюков<sup>1</sup>, Г. М. Полетаев<sup>2</sup>, А. А. Сосков<sup>1</sup>,  
М. Д. Старостенков<sup>2</sup>, Д. Е. Проклушина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк  
e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет, Бийск  
e-mail: genphys@mail.ru

## **Исследование атомной структуры тройных стыков, получающихся в результате кристаллизации из расплава, на примере двумерной модели**

В последнее время большое внимание уделяется металлическим материалам с очень малым размером зерен – ультрамелкозернистым материалам со средним размером зерен от 10 до 100 нм. Повышенный интерес к ним связан с их уникальными физико-механическими свойствами. В работе была поставлена задача изучения атомной структуры тройных стыков, получающихся в результате кристаллизации из расплава, на примере двумерной модели.

---

© Дзидзигури Э. Л., 2013

© Дябденков В. В., Микрюков В. Р., Полетаев Г. М., Сосков А. А., Старостенков М. Д., Проклушина Д. Е., 2013

Дополнительно рассматривались следующие вопросы: статистика мало- и большеугловых границ зерен в процессе кристаллизации, динамика их трансформации при последующей структурной релаксации; дефекты, сопутствующие кристаллизации; последовательность структурных превращений при кристаллизации и последующей релаксации. Исследования проводились на примере никеля. Двухмерный расчетный блок содержал 6400 атомов ( $21 \times 18$  нм). Межатомные взаимодействия описывались парным потенциалом Морза. Сверхбыстрое охлаждение в молекулярно-динамической модели осуществлялось путем многократного обнуления скоростей атомов, которые производились тогда, когда колебания величины кинетической энергии достигали максимумов. Для изучения атомной структуры расчетных блоков в работе использовался визуализатор свободного объема.

Тройные стыки границ зерен практически во всех случаях не обладали структурными особенностями, выделяющими их как особые дефекты. При рассмотрении последовательности структурных изменений при релаксации было отмечено, что интенсивнее трансформируются и участвуют во взаимодействии с другими дефектами большеугловые границы. Таким образом, как показало молекулярно-динамическое исследование кристаллизации на примере двухмерной модели никеля, тройные стыки границ наклона не являются особыми дефектами, то есть не содержат никаких структурных особенностей, выделяющих их на фоне образующих эти стыки границ зерен. По сути они являются не более чем продолжением и частью этих границ. В настоящей работе было также получено, что в процессе структурной релаксации, сопровождающей кристаллизацию, интенсивнее трансформируются большеугловые границы.

*Д. К. Жиров, В. В. Тринеева*  
Институт механики УрО РАН, Ижевск

### **Получение субмикронных порошков в многоступенчатом механореакторе**

Исследование процесса механоактивации частиц алюминиевого шлака выполнены с использованием механореактора, в котором реализован способ многоразового динамического нагружения частиц. На рис. 1, А приведена схема многоступенчатого механореактора. Технологический процесс переработки алюминиевых шлаков состоит из следующих этапов: предварительное измельчение на щековой дробилке (подготовка сырья); тонкое измельчение

нормализованного сырья в многоступенчатом механореакторе; обеспылевание массопотока в циклоне; разделение по фракциям на грохоте.

Сравнительные исследования образцов порошка, полученного после циклона и порошка, полученного после грохота, при промышленно работающей линии переработки алюминиевых шлаков проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200 CX с ускоряющим напряжением 160 кВ и приставной электронной дифракции с целью определения химического состава, морфологии полученных частиц вещества. Микрофотографии образцов приведены на рис. 1Б, 1В.

Все образцы в основе своей состоят из оксида алюминия  $Al_2O_3$ , который может быть как в аморфном состоянии, так и в кристаллическом состоянии. Частицы порошка после циклона преимущественно сферической формы, состоят из мелких частиц оксида алюминия размером менее 100 нм, размер агрегатов сферической формы от 400 нм до 1,5 мкм. Электронная дифракция таких частиц содержит аморфные размытые кольца и в то же время на ней присутствуют точечные рефлексы от отдельных зерен (рис. 1, Б). При этом в образце присутствует скопление частиц оксида алюминия в кристаллическом состоянии размером 80–100 нм (рис. 1, В).

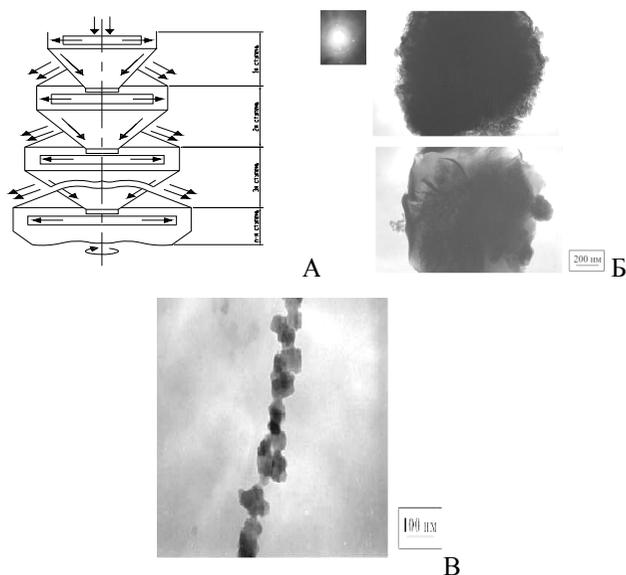


Рис. 1. А – схема многоступенчатой мельницы; Б, В – микрофотографии порошка после циклона

В образце порошка после грохота преобладают частицы в моно- и поликристаллическом состоянии (рис. 2, А и Б) в отличие от образца порошка после циклона, где основу составляют частицы в аморфном состоянии. Частицы преимущественно осколочной формы. Размер частиц менее 1 мкм. На рис. 2, В показан участок, где оксид алюминия является аморфным.

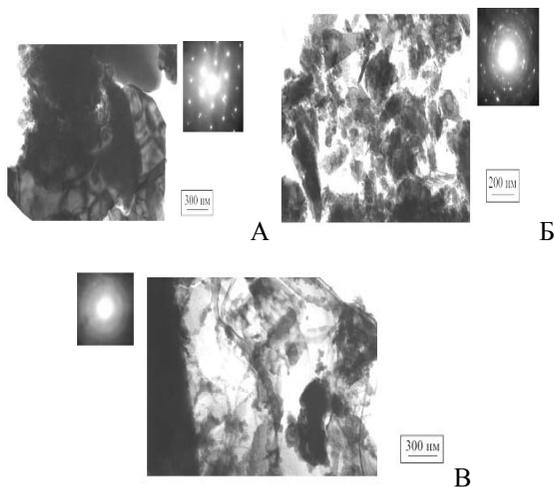


Рис. 2. Микрофотографии порошка после грохота

Таким образом, исследования, выполненные на просвечивающем электронном микроскопе образцов порошков алюминиевого шлака, полученных после циклона и грохота с предприятия ООО «УралПрогресс 2216» (Свердловская обл., п. Малышево) показали значительное отличие порошков после циклона и грохота по морфологии частиц и состоянию вещества; максимальный размер частиц в пределах 1 мкм; оксид алюминия присутствует в аморфном и кристаллическом состоянии.

Выполненные исследования достоверно определили возможность получения субмикронных порошков с различными физико-химическими свойствами методом механического разрушения в многоступенчатой мельнице.

*А. В. Забугин*<sup>1</sup>, *А. С. Гавриленко*<sup>1</sup>, *И. М. Гончаренко*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики высоких технологий Национального исследовательского  
Томского политехнического университета

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

## **Особенности формирования физико-механических свойств наноструктурированных покрытий в многокомпонентной плазме дуговых разрядов**

В последние десятилетия одним из перспективных направлений физического материаловедения, обеспечивающего развитие многих передовых технологий и создание новейших образцов техники, является нанесение на различные материалы специальных защитных покрытий с требуемым комплексом свойств. Достойное место среди применяемых покрытий занимают многокомпонентные нитридные пленки с нанокристаллической структурой, в том числе TiAlN и TiAlSiN. Однако покрытия указанного типа не всегда отрабатывают спрогнозированный ресурс из-за преждевременного адгезионно-когезионного разрушения, вызываемого как эксплуатационными нагрузками, так и сложным напряженным состоянием в покрытии и на границе раздела «покрытие – подложка». При решении задачи эффективного применения износостойкого покрытия на том или ином материале подложки необходимо проводить исследования вскрывающие причины низкой адгезионной прочности и найти методы, обеспечивающие их надежное сцепление.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты формирования многоэлементных покрытий систем Ti-Al-N и Ti-Al-Si-N толщиной  $\approx 2$  мкм, обладающих твердостью 30–40 ГПа. Формирование экспериментальных покрытий проводили в газоразрядной плазме азота методом вакуумно-дугового распыления композиционных катодов, полученных вакуумным спеканием спрессованной порошковой массы. Полированную поверхность подложек, выполненных из инструментального твердого сплава ВК8, перед напылением покрытий модифицировали методом высокоэнергетической ионной имплантации рядом элементов, среди которых титан, хром, цирконий и др. Проведены сравнительные исследования влияния предварительного легирования тонких нанометровых слоев обрабатываемых подложек на эволюцию характеристик контактирующих с ними функциональных покрытий, синтезированных при идентичных условиях технологического процесса. В ходе выполнения работ были получены экспериментальные данные о физико-механических (твердость, модуль Юнга, микрохрупкость, трещиностойкость) и функциональных (адгезионная и когезионная прочность,

износостойкость) свойствах поверхностей без и с нанокристаллическими покрытиями указанных выше составов.

*А. А. Заводчикова, В. В. Сафонов<sup>\*</sup>, В. Б. Иванов*  
Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва  
<sup>\*</sup>Московский государственный университет дизайна и технологии  
e-mail: zavodchikova.anna@gmail.ru

### **Нанопигменты: от получения к применению**

Для печати по текстильным материалам предложено использовать фотополимеризующиеся олигомер/мономерные композиции, содержащие в качестве окрашивающего компонента нанопигменты (НП) на основе монтмориллонита, модифицированного катионными ПАВ (МКПМ). Разработаны методы нанесения красителей различных классов на МКПМ. Изучено влияние внешних факторов (тип МКПМ, структура красителя, условия синтеза) на содержание окрашивающего компонента в НП. Получены НП широкой цветовой гаммы и определены их характеристики. С целью повышения содержания окрашивающего компонента в НП и его светостойкости, а также получения дополнительных колористических эффектов синтезированы НП на основе смесей красителей.

Определены оптимальные составы композиций, включающих олигомер, сшивающий агент, фотоинициатор и НП. Для совмещения разработанной технологии с существующими технологиями пигментной печати предложены эмульсионные УФ-краски, позволяющие лучше регулировать процесс нанесения печатного состава, а следовательно и гриф.

С использованием комплекса физико-химических методов (спектроскопия, атомно-силовая и электронная микроскопии, рентгеноструктурный анализ) подтверждена наноразмерная структура композиций.

Показано, что использование композиций на основе НП позволяет повысить устойчивость окраски, улучшить физико-механические и некоторые другие характеристики окрашенного материала, а также существенно повысить производительность благодаря снижению времени фиксации (см. табл).

## Сравнительные характеристики УФ-красок на основе обычных и нанопигментов<sup>1,2</sup>

Пигмент	Содержание, %	Физико-химическое воздействие				Время облучения, мин.
		трение	вода	«пот»	стирка	
Irgalite Blue NGA (стандартный промышленный)	2	4/2-3	5/5/5	5/5/5	5/5/5	10
Дисп. синий пэ/Cloisite 20A	0.6	4-5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
Кислотный желтый пр H2KM+ активный голубой/ Cloisite 10A	1.3	5/4	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2

### Библиографические ссылки

1. Пат. РФ № 2421559 / А. А. Заводчикова и др. – Опубл. 20.06.2011 ; Бюлл. № 17.
2. Решение о выдаче патента 2011106592/28(009415) от 19.01.2012 / А. А. Заводчикова и др.

*G. E. Zaikov<sup>1</sup>, S. M. Lomakin<sup>1</sup>, R. Kozlowski<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>NM Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, 119934 Kosygin 4, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Natural Fibres, ul. Wojska Polskiego 71 b, Poznan, Poland

### Thermal degradation and combustion behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites

Studies of thermal and fire-resistant properties of the polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites (PP/MWNT) prepared by means of melt intercalation are discussed. The sets of the data acquired with the aid of non-isothermal TG experiments have been treated by the model kinetic analysis. The thermal-oxidative degradation behavior of PP/MWNT and stabilizing effect caused by addition of MWNT has been investigated by means of ESR and FTIR analysis.

The results of cone calorimetric tests lead to the conclusion that char formation plays a key role in the mechanism of flame retardation for nanocomposites. This could be explained by the specific antioxidant properties and high thermal conductivity of MWNT which determine high-performance carbonization during thermal degradation process.

Comparative analysis of the thermal degradation and flammability of PP/clay and PP/MWNT nanocomposites was provided in order to emphasize the specific behavior of the nanocomposites under high-temperature tests.

*G. E. Zaikov*<sup>1</sup>, *S. M. Lomakin*<sup>1</sup>,  
*R. Kozlowski*<sup>2</sup>, *Gyeong-Man Kim*<sup>3</sup>, *G. H. Michler*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences,  
119991 Kosygin 4, Moscow, Russia,

<sup>2</sup>Institute of Natural Fibres, Poznan, ul. Wojska Polskiego 71 b, Poland

<sup>3</sup>Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Germany

## **Thermal degradation and combustion of polyethylene nanocomposites**

Polyethylene materials has widespread acceptance in many application areas. However, low thermal and flame resistance significantly complicate its general practice. The new approach in thermal stabilization of polyethylene is based on the synthesis of its nanocomposites. This paper discusses new advances in the study of thermal and thermo-oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. The observed results are interpreted by the model kinetic analysis, and the predominant role of the one-dimensional diffusion type reaction.

Based on the kinetic analysis, polyethylene nanocomposite had superior thermal and fireproof behavior compared with pristine polymer. Evidently, the mechanism of nanocomposites flame retardancy is based on shielding role of high-performance carbonaceous-silicate char which insulates the underlying polymeric material and slows down the mass loss rate of decomposition products.

The kinetic data obtained by dynamic TGA designate thermal stabilization effect of nanoclay structure into a polymer matrix, caused in diffusion process of clay catalytic-charring throughout the thermal degradation of polyethylene nanocomposition. Reasoning from provided kinetic analysis, polypropylene nanocomposite demonstrated the transcendent thermal and fireproof behaviour in relation to pristine polyethylene.

According to modern concepts of polymer nanocomposites flame retardancy and char formation, it is necessary to account a different thermal behavior and combustibility of exfoliated, intercalated and hybrid nanocomposites. On the other hand, the unique barrier properties of nano-dispersed polymeric composites are of interest of polymer combustion due to specific laminar morphology. This type of structure is especially effective in comparison with the other forms of fillers, because of the “labyrinth effect”.

## Управление температурным полем в нанокomпозиционных материалах

Базовым уравнением для расчета прогноза температурных процессов в нанокomпозиционных материалах является уравнение баланса тепла в интегральной форме:

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V H dv = - \iint_{\Sigma} \bar{q} \bar{n} d\sigma + \iiint_V F dv.$$

Здесь  $V$  – контрольный объем;  $\Sigma$  – окружающая его поверхность;  $t$  – время;  $H = H(u)$  – энтальпия (внутренняя энергия) на единицу объема. На границах расчетной области могут быть заданы граничные условия [1, 2]:

$$T = \mu(t); \quad -\lambda \frac{\partial}{\partial n} T = v(t); \quad \lambda \frac{\partial}{\partial n} T = -\sigma(T - \mu(t)).$$

В работе допускается, что при  $T < 0$  может иметься область с частично твердым материалом, где процент среды в жидкой фазе зависит от температуры. Кроме этого рассматриваются наноматериалы при наличии нанотрубок, которые будут позиционироваться как дополнительные источники управления температурным полем.

Для фазовых переходов граничные условия следующие:

$$U(H_2 - H_1) = \lambda_1 \left( \frac{\partial}{\partial \bar{s}} T \right)_2 - \lambda_2 \left( \frac{\partial}{\partial \bar{s}} T \right)_1, \quad T_1 = 0, \quad T_2 = 0.$$

Здесь  $U$  – скорость распространения поверхности разрыва в направлении ее нормали  $\bar{s}$ . Для неподвижных разрывов, связанных со скачком коэффициента теплопроводности  $\lambda$  на границе раздела сред использованы граничные условия [1]:

$$\lambda_1 \left( \frac{\partial}{\partial \bar{s}} T \right)_1 - \lambda_2 \left( \frac{\partial}{\partial \bar{s}} T \right)_2 = 0, \quad T_1 = T_2.$$

В работе проведены пространственные расчеты температурных полей в нанокomпозиционных материалах при наличии фазовых переходов.

## Библиографические ссылки

1. Самарский А. А., Вабищевич П. Н. Вычислительная теплопередача. – М. : Эдиториал УРСС, 2009. – 784 с.
2. Основы математического моделирования распределения температурных полей в многофазных средах / Н. И. Сидняев [и др.] // Материалы Четвертой Всерос. молодежной науч.-инновац. шк. «Математика и математическое моделирование». – Саратов : Альфа, 2010. – С. 86–93.

*В. Я. Когай*

Институт механики УрО РАН, Ижевск

e-mail: vkogai@udman.ru

### **Получение нанокристаллических пленок селенида индия при спонтанной взрывной кристаллизации**

Тонкие пленки, содержащие наноразмерные полупроводниковые кристаллиты, привлекают большое внимание, как в связи с наличием квантово-размерных эффектов в этих материалах, так и благодаря перспективам их практического применения.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по получению нанокристаллических пленок InSe при спонтанной взрывной кристаллизации. Спонтанная взрывная кристаллизация наблюдалась нами ранее в наноразмерной двухслойной пленке Se/Cu [1].

Наноразмерные пленки Se и In получали методом вакуумно-термического испарения. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли  $10^{-3}$  Па и 300 К соответственно. Спонтанная взрывная кристаллизация, возникающая на границе Se/In, приводила к изменению электрического сопротивления гетерослоя Se/In. Электрическое сопротивление преобразовывалось в напряжение и регистрировалось электронной платой L-1250. Ввод данных в плату L-1250 осуществляли через контактные площадки одновременно с включением испарителя In. Контактные площадки были предварительно сформированы на стеклянной подложке по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au. В межэлектродный зазор с размером  $(0,5 \times 1,0)$  мм<sup>2</sup> через другую маску попеременно осаждали слой Se и In. Подробная методика по изучению in-situ кинетики спонтанной взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке металл/полупроводник представлена в работе [2].

Толщину пленок Se и In измеряли с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М. Угол падения лазерного луча составлял  $50^\circ$  и  $55^\circ$ , а длина волны монохроматического лазерного излучения – 632,8 нм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) нанокристаллических пленок InSe проводили на дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER. Регистрацию интенсивности пиков осуществляли в интервале брэгговских углов  $2\theta$  от  $15^\circ$  до  $75^\circ$  с шагом  $0,04^\circ$  и временем экспозиции в каждой точке 2 сек. Использовали CuK $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0,154$  нм). Обработку данных рентгеновской дифракции осуществляли с помощью универсальной программы DIFFRAC. EVA.

Установлено, что в наноразмерной двухслойной пленке Se/In спонтанная взрывная кристаллизация возникает в широком интервале толщин пленок селена от 70 нм до 280 нм. Толщина пленки индия во всех образцах была одинаковой и составляла 20 нм.

Определено, что в тонкопленочных структурах Se (70нм) / In (20нм) и Se (140нм) / In (20нм) после спонтанной взрывной кристаллизации образуется гексагональный InSe с параметрами кристаллической решетки  $a = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,93 \text{ \AA}$ . Средний размер кристаллитов InSe составляет 20 нм. В тонкопленочной структуре Se (280нм) / In (20нм) наряду с гексагональным InSe образуется гексагональный Se с параметрами кристаллической решетки  $a = 4,3662 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,9536 \text{ \AA}$ . Средний размер кристаллитов Se составляет 15 нм.

### Библиографические ссылки

1. В. Я. Когай, А. В. Вахрушев, А. Ю. Федотов. Спонтанная взрывная кристаллизация и фазовые превращения в наноразмерной двухслойной пленке селен/медь // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 95. – Вып. 9. – С. 514–517.
2. В. Я. Когай, А. Н. Александрович. Методика для изучения in-situ кинетики спонтанной взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке металл/полупроводник // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 4. – С. 633–635.

## **Проблемы и перспективы развития нанохимии при синтезе металл/углеродных нанокompозитов и самоорганизации материалов**

В основе нанохимии лежит самоорганизация химических частиц и систем, в том числе наносистем. Нанохимия рассматривает процессы взаимодействия химических частиц в условиях направленного образования переходного состояния или активированного комплекса с последующим спонтанным переходом в продукты реакции. При этом предполагается достижение 100%-го выхода продукта. Эффект направленного получения нанопродуктов определенных размеров и формы может быть достигнут при последовательном проведении насыщения реагентами нанореакторов и последующем проведении в них реакций под действием сравнительно небольших направленных энергетических импульсов. В качестве нанореакторов могут быть использованы дефекты кристаллов, межслойные области в различных матрицах полимерного характера, нанопоры в мембранах, цеолитах, везикулы и другие подобные образования в коллоидных системах. Для каждой конкретной реакции или реакционной серии можно сконструировать свой нанореактор. В расплавах, имеющих слоистую структуру, отмечено развитие направленных процессов формирования протяженных наноструктур. Например, в расплавах алкил (арил) фосфоновых кислот или полифосфорной кислоты [1] при сравнительно невысоких температурах (250 °С) из ароматических соединений образуются полимеры за счет реакции дегидрополиконденсации, которые затем карбонизируются с формированием углеродных наноструктур. В эвтектических расплавах хлоридов металлов, содержащих 3d-металлы, ароматические соединения, такие как нафталин, антрацен, фенантрен, участвуют в дегидрополиконденсации с дальнейшей карбонизацией и формированием углеродметаллсодержащих наноструктур [2]. Аналогичные исследования проведены при получении металлических наноструктур путем взаимодействия хлоридов 3d-металлов с внутренними стенками нанореакторов в гелях поливинилового спирта или с органическими соединениями в гелях производных поливанадиевой кислоты [2]. Разработанные способы распространены на получение нанопродуктов из отходов металлургического производства (металлургической пыли) в нанореакторах гелей поливинилового спирта, что знаменует развитие нового направления – нанометаллургии. В нанореакторах формируется переходное состояние, близкое

к желаемому продукту реакции. Такое состояние может быть реализовано путем ограничения поступательных и вращательных движений реагирующих частиц за счет предварительного формирования кластеров металлсодержащей фазы, координирующей вокруг себя химические частицы и образующей переходное состояние в сформированном нанореакторе для дальнейшего протекания окислительно-восстановительного процесса с получением металл/углеродного нанокompозита (М/С НК). Формирование кластеров, а в дальнейшем кристаллов металлсодержащей фазы определяется природой металла, его координационным числом и окислительно-восстановительным потенциалом. Форма, размеры и энергетическая характеристика образующегося нанокompозита определяются формой, размерами и поверхностной энергией кластера металлсодержащей фазы, зависящими от координационных взаимодействий металла с функциональными группами полимерной фазы матрицы. Поэтому при образовании нанореакторов, заполненных металлсодержащей фазой в матрице поливинилового спирта (ПВС) и полученных при взаимодействии растворов хлоридов металлов (меди, никеля, кобальта) и ПВС, после высушивания и образования цветных ксерогелей использовали просвечивающую оптическую микроскопию и атомную силовую микроскопию для определения размеров, формы и энергетических характеристик соответствующих нанореакторов. При проведении в них окислительно-восстановительных процессов в узких температурных интервалах (около 200 и до 400 °С) реализация образованного в нанореакторе переходного состояния приводит к формированию металл/углеродных нанокompозитов, близких по форме и размерам к зеркальным отражениям нанореакторов. Процесс образования нанореакторов с металлсодержащей фазой внутри проводится также путем механохимического смешения металлсодержащей и полимерной фаз в присутствии активных сред. Установлено, что изменение кристалличности и природы полимерной фазы (матрицы) существенно влияет на размеры и форму нанореакторов и, соответственно, на размеры и форму создаваемых нанопроductов. Таким образом, создание нанокompозитов должно обеспечиваться определенными пространственно-энергетическими условиями. Для перехода из организованного переходного состояния в нанокompозиты необходимо использовать еще один принцип нанохимии, который непосредственно связан с самоорганизацией системы и заключается в осуществлении направленного энергетического потока в нанореакторе. Энергетический поток строго регламентирован по величине, которая устанавливается с помощью ДТА-ТГ исследований и расчетным путем. Прогноз возможности взаимодействий металлсодержащей и полимерной фаз при разных элементных составах, разных соотношениях фаз, а также прогнозирование вероятных размеров и форм нанокompозитов проводится с помощью методов квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования.

Для вычисления температурно-временных режимов процессов получения нанокompозитов использовались видеоизмененные уравнения Аврами. Полученные медь-, никель-, кобальт- и железо/углеродные нанокompозиты достаточно полно охарактеризованы. Кроме определения их формы, размеров, состава, удельной поверхности, измерены атомные магнитные моменты металлов и сняты ИК спектры. На основании ИК спектроскопического исследования полученных металлосодержащих нанокompозитов определена частота их скелетных колебаний, которая близка к ультразвуковой (УЗ) частоте ( $10^{13}$  Гц). Этим объясняется выявленный факт увеличения интенсивности полос в ИК спектрах тонкодисперсных суспензий (золей) нанокompозитов при введении их в сверхмалых количествах (0,01–0,0001 %) в соответствующие жидкие среды.

При введении наночастиц в полимерную матрицу ее макромолекулы ориентируются вокруг наночастицы, образуя достаточно плотный зародыш. Количество макромолекул, которое координируется около наночастицы, определяется поверхностной энергией наночастицы или распределенным на ее поверхности зарядом и его флуктуациями на поверхности.

На наш взгляд высокая поверхностная энергия наночастиц рассеивается в окружающую среду, создавая в ней определенной частоты флуктуации, что приводит к ориентации и плотной упаковке молекул среды вблизи наночастиц с образованием определенной толщины граничных слоев. При совпадении частот колебаний молекул среды с частотой флуктуаций, создаваемой наноструктурой, возможен автоволновой процесс распространения влияния в целом на полимерную матрицу.

При уменьшении концентрации наноструктур или высоких значениях вязкости среды воздействие наночастиц на среду может привести к существенным изменениям ее микро- и макроструктуры. За счет такой «затравки» с помощью вводимых наночастиц в окружающей их среде могут возникнуть наноструктуры, близкие по форме и энергетике к введенным наночастицам. При этом возможно «подстраивание» матрицы (среды) под возбуждающие ее флуктуации энергии, исходящие от наночастиц, даже при сверхмалых концентрациях.

Способствовать такому процессу будет рост реакционной способности наночастиц и продолжительность воздействия их на среду, а противодействовать будет увеличение температуры среды. Поэтому скорость процесса «возмущения» окружающей среды (матрицы) при образовании или введении в нее наночастиц можно записать как

$$V = k \cdot n / N \cdot (\tau) \cdot \exp(a_i \cdot n / T),$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, приводящий к физическому смыслу скорости процесса;  $a_i$  – активность наночастицы  $i$ -го вида;  $n$  – число

наночастиц в среде (матрице);  $\tau$  – продолжительность процесса;  $N$  – число «ветвлений» или направлений процесса в пространстве реагирующей среды;  $T$  – температура среды.

На протекание указанного процесса влияют количество наночастиц в матрице и их активность. При большом количестве активных частиц возникновение в разных точках матрицы развития резонансного процесса может привести к энергетическому «дисбалансу» системы, затуханию процесса и резкому снижению скорости вплоть до полного прекращения процесса. В связи с этим можно ввести дополнительный параметр  $N$ , характеризующий число направлений развивающихся процессов в пространстве реагирующей среды, которые могут способствовать прерыванию цепи развития основного процесса (по аналогии с развитием цепных реакций). Корректирующими параметрами могут быть соотношение  $n/n_{кр}$  и неравенство  $0 < n/n_{кр} < 1$ , где  $n_{кр}$  – критическое значение числа наночастиц в среде.

Для макромолекул различных органических и неорганических полимеров колебательная энергия представляет собой сумму колебаний энергий отдельных групп и сегментов составляющих макромолекулы. Поэтому можно представить возмущения, которые производятся макромолекулами, как набор флуктуаций энергии по отдельным фрагментам. Аналогично можно представить энергию колебаний поверхностных атомов наночастиц. При изменчивости матрицы распространение влияния наночастицы на структуру матрицы может достигать 100 %, т. е. матрица полностью «подстраивается» под структуру наночастицы за счет резонанса колебаний молекул матрицы и активных участков (центров) поверхности наночастицы.

Для передачи возбуждения полимерной матрице от наночастицы по цепочке связей, колеблющихся в резонанс, можно записать в общем виде следующую формулу:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \Delta v_i = 0.$$

Для реакций деструкции, диссоциации и других подобных реакций, сопровождающихся разрывом связей, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса приблизительно равен частоте колебаний разрушающейся связи. Энергии разрушаемых и образующихся связей определяют энтальпийный член уравнения Аррениуса и также являются функциями частот колебаний этих связей.

Для оценки эффективности воздействия наночастиц на матрицу (среду) целесообразно определить число частиц, взаимодействующих с наночастицей. Для этого следует разделить поверхность наночастицы на активные участки, взаимодействующие с определенными функциональными группами молекул матрицы. Затем выделяют те активные участки наночастицы, кото-

рые, взаимодействуя с соответствующими функциональными группами молекул матрицы, передают влияние наночастицы через функциональные группы по цепи взаимодействия на следующие молекулы матрицы. Обычно для таких активных участков или связей с разделенным зарядом возможно использование параметра, по физическому смыслу напоминающего координационное число. В свою очередь функциональные группы молекул матрицы также могут взаимодействовать между собой, образуя ассоциаты с определенным числом окружающих молекул или химических частиц иного характера. Поэтому число молекул матрицы (среды), окружающих одну наночастицу, будет пропорционально числу молекул, скоординированных на одном активном центре наночастицы, числу активных центров, участвующих в координации, и числу молекул, которые ориентируются по цепочке функциональных групп при передаче возбуждения от наночастицы молекулам матрицы или среды.

Изменение возбуждения от наночастицы обусловлено нарушением резонансного явления и уменьшением частот колебаний образованных агрегатов молекул. Формулу, описывающую общее содержание в матрице образующейся наночастицы, можно представить как

$$\Phi (\%) = l (\%n) n_1 n_2,$$

где  $l$  – координационное число наночастиц (число активных центров);  $n(\%)$  – процентная концентрация наночастиц в матрице;  $n_1$  – число молекул, скоординированных на активных центрах;  $n_2$  – число молекул, ориентированных на первичном слое ( $n_2$  связано с «координацией» соответствующих функциональных групп между молекулами первого и второго окружения).

Эффект изменения структуры матрицы достигается тогда, когда процесс охватывает от 80 до 100 %. В ряде случаев для достижения максимальной прочности материал должен содержать более 50 % новой фазы, зачастую кристаллической. Обычно наивысшая прочность реализуется при чередовании кристаллических и аморфных фаз. В этом случае содержание наночастиц в нанокompозите будет определяться как

$$(n \%) = \Phi (\%) / l n_1 n_2.$$

Проблема модификации и формирования устойчивой наноструктуры переходит в область распределения наночастиц в матрице, что может быть обеспечено предварительной подготовкой соответствующего раствора наночастиц в одном из компонентов или в «разбавителе», который легко выделяется из реакционной массы в начале процесса, инициируя его ускорение. Последний вариант достаточно широко используется при получении тонких пленок.

Таким образом, можно выявить концентрацию или количество наночастиц, которое необходимо для существенного изменения структуры и харак-

теристик основного композита. Вместе с тем открывается возможность определить силы взаимодействия молекул «наведенной» с помощью наночастиц структуры материалов.

В том случае, когда имеет место взаимодействие наночастиц с молекулами среды с изменением химических связей, отмечено изменение волновых чисел некоторых полос ИК спектра с уменьшением их пиковой интенсивности. В зависимости от природы тонкодисперсной суспензии или золя через определенный период отмечается «возврат» от возбужденного состояния к первоначальному колебательно-вращательному состоянию среды, что можно связать с затуханием волны колебаний, распространяющихся от нанокомпозита в среду или композицию, в которую вводят тонкодисперсные суспензии. При этом модифицирующий эффект нанокомпозита на композицию и свойства материала снижается. При модификации тонкодисперсными суспензиями различных композиций выявлен наибольший положительный эффект изменения свойств материалов для случаев, когда рост интенсивности полос в ИК-спектре соответствующей суспензии был близок к максимуму. Этот факт связан с активностью нанопродукта. При понижении активности модифицирующего агента наблюдается уменьшение эффекта.

#### Библиографические ссылки

1. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Трапезников В. А. // Страницы химии. – 1977. – Т. 18. – № 4. – С. 761.
2. Дидик А. А. [и др.] // Неорг. мат. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 693.

*М. Е. Колпаков, А. Ф. Дресвянников*

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
e-mail: mikon78@mail.ru

### **Электрохимический синтез дисперсных прекурсоров системы Fe-W-Al**

Электрохимический метод имеет значительные преимущества по сравнению с другими способами синтеза предшественников нанокристаллических металлических материалов, одним из которых является возможность получения материалов с варьируемым составом, различной структурой и морфологией. При решении задачи получения дисперсных прекурсоров, содержащих металлы в элементном состоянии, предпочтительным представляется подход, заключающийся в синтезе предшественника компактного материала в водном растворе с использованием растворимой матрицы. Целью работы

является исследование процесса получения дисперсной системы Al-Fe-W путем электрохимического соосаждения железа и вольфрама на дисперсную алюминиевую подложку.

Электролитическое осаждение вольфрама на катоде возможно в присутствии в электролите металлов семейства железа, с которыми он образует сплавы. Из предложенных объяснений этого явления наиболее обоснована точка зрения о деполяризации процесса совместного разряда ионов вольфрама и металлов семейства железа, обусловленной образованием при осаждении химических соединений или твердых растворов. При совместном присутствии ионов Fe(III) и W(VI) в исходном растворе наблюдается практически одновременное выделение обоих металлов. Одновременно с соосаждением новых фаз имеет место выделение водорода. На хронопотенциограмме, соответствующей процессу формирования системы Fe-W-Al, наблюдаются флуктуации потенциала, которые связаны с протеканием периодических процессов «образование-растворение зародышей новой фазы». Методом снятия парциальных поляризационных кривых показано, что совместное выделение железа и вольфрама в области рабочих плотностей тока происходит со сверхполяризацией по сравнению с осаждением железа. Поляризационная кривая совместного разряда ионов железа, вольфрама и водорода находится ниже поляризационной кривой осаждения элементного железа. Это может свидетельствовать о преимущественном осаждении железа и сопутствующем выделении вольфрама. Катодное восстановление металлов лимитируется диффузией, в то время как анодный процесс ионизации алюминия протекает в кинетической области. Экспериментально установлено, что дисперсный образец, полученный электрохимическим путем, представляет собой твердый раствор, имеющий элементный состав, % мас.: Al – 14,0; Fe – 83,0; W – 3,0.

*Г. А. Кораблев<sup>1</sup>, Н. Г. Петрова<sup>2</sup>, Р. Г. Кораблев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия

<sup>2</sup>Министерство информатизации и связи УР

### **Многоплановые факторы проявления энтропии**

Понятие энтропии возникло на основе второго закона термодинамики и представлений о приведенном количестве теплоты.

В статистической термодинамике энтропия изолированной и находящейся в равновесии системы равна логарифму вероятности нахождения ее в определенном макросостоянии:

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность или число доступных состояний системы;  $k$  – постоянная Больцмана.

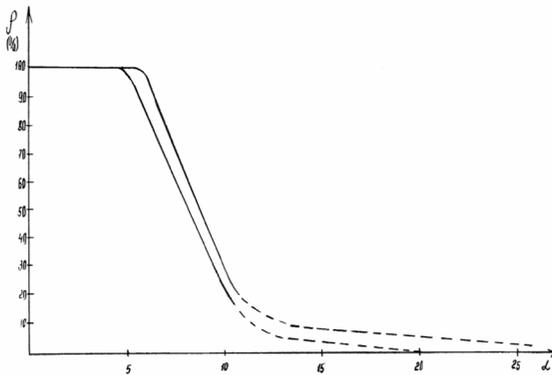
Это соотношение является общим утверждением, имеющим макроскопический характер, не содержит никаких ссылок на элементы структур рассматриваемых систем и полностью не зависит от микроскопических моделей.

Поэтому применение и рассмотрение его может иметь большое число следствий, которые наиболее плодотворно используются статистической термодинамикой.

На основе модифицированного уравнения Лагранжа для относительного движения двух взаимодействующих материальных точек было введено представление о пространственно-энергетическом параметре (Р-параметре), который является комплексной характеристикой важнейших атомных величин, ответственной за межатомные взаимодействия и имеющий прямую связь с электронной плотностью в атоме.

В качестве основной количественной характеристики структурных взаимодействий в конденсированных средах использовалась величина относительной разности Р-параметров взаимодействующих атомов-компонентов – коэффициент  $\alpha$  структурного взаимодействия.

Применяя надежные экспериментальные данные, была получена номограмма зависимости степени структурных взаимодействий ( $\rho$ ) от коэффициента  $\alpha$ , единая для широкого класса структур (см. рис.). Данный подход дал возможность оценить степень и направление структурных взаимодействий процессов фазообразования, изоморфизма и растворимости в многочисленных системах, в том числе в молекулярных.



Номограмма зависимости степени структурных взаимодействий ( $\rho$ ) от коэффициента  $\alpha$ .

Такая номограмма может быть представлена и в виде логарифмической зависимости

$$\alpha = \beta \ln(\rho^{-1}), \quad (2)$$

где коэффициент  $\beta$  – постоянная величина для данного класса структур. От среднего значения величина  $\beta$  может изменяться в основном только в пределах  $\pm 5\%$ . Таким образом, коэффициент  $\alpha$  обратно пропорционален логарифму степени структурных взаимодействий и поэтому может характеризоваться как энтропия пространственно-энергетических взаимодействий атомно-молекулярных структур.

Действительно, чем больше  $\rho$ , тем более вероятно образование стабильных упорядоченных структур (например, образование твердых растворов), и тем меньше энтропия процесса (то есть коэффициент  $\alpha$ ).

Уравнение (2) не имеет полной аналогии с уравнением (1) Больцмана, так как в данном случае сравниваются не абсолютные, а только относительные значения соответствующих характеристик взаимодействующих структур, которые могут выражаться в процентах.

Поэтому в уравнении (2) коэффициент  $k = 1$  и относительная разность пространственно-энергетических параметров взаимодействующих структур может быть количественной характеристикой энтропии этого процесса:

$$\alpha \equiv S.$$

Аналогичная методика была применена для анализа качества бизнеса, так как по мере укрупнения бизнес-структур уменьшаются и эффективность конкуренции, и личная заинтересованность каждого сотрудника.

Такие приближенные расчеты дали рост энтропии по мере укрупнения бизнеса в среднем 3,27; 6,470; 13,818 для малого, среднего и крупного бизнеса соответственно, что находится в полном согласии с номограммой 1, которая таким образом является стандартной кривой изменения энтропии независимо от вида и состава структурных взаимодействий.

Г. А. Кораблев<sup>1</sup>, Н. В. Хохряков<sup>1</sup>, Г. Е. Заиков<sup>2</sup>, Ю. Г. Васильев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ижевская государственная сельскохозяйственная академия  
e-mail: korablevga@mail.ru

<sup>2</sup> Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН  
e-mail: chembio@chph.ras.ru

## Многоплановые факторы проявления энтропии

При равновесно-обменных пространственно-энергетических взаимодействиях аналогичных изоморфизму электронейтральные компоненты не отталкиваются, а идут на сближение и образование новой композиции, особенности которой зависят от относительной разности электронной плотности их валентных орбиталей, т. е. от коэффициента  $\alpha$ .

Это первый этап образования стабильных систем по данному типу взаимодействий, который идет при условии примерного равенства  $P$ -параметров компонентов:  $P_1 \approx P_2$ .

Атом водорода, элемент № 1 с орбиталью  $1s^1$  определяет основные критерии возможных структурных взаимодействий: можно выделить четыре основных значений его  $P$ -параметров:

1) для сильных взаимодействий:  $P'_s = 9,0644$  эВ при орбитальном радиусе  $0,5292 \text{ \AA}$  и  $P''_s = 17,137$  эВ при ковалентном радиусе  $0,28 \text{ \AA}$ ;

2) для более слабых взаимодействий  $P'_s = 4,3623$  эВ и  $P_s = 3,6352$  эВ при ван-дер-ваальсовых радиусах  $1,10 \text{ \AA}$  и  $1,32 \text{ \AA}$ ;

В стабильных молекулярных структурах по линии парной связи выполняется условие равенства соответствующих эффективных энергий взаимодействий компонентов.

В фосфатных группах молекулы АТФ эффективные энергии атомов по линии связи дают наилучшее равенство параметров  $P_1$  и  $P_2$ , если выполняется взаимодействие  $P(3P^3) - 8,7337$  эВ и  $O(2P^2) - 8,470$  эВ, что определяется переходом в этих структурах от ковалентной связи к ван-дер-ваальсовой.

Результирующая энергия связи системы  $P-O$  для таких валентных орбиталей и для наиболее слабых взаимодействий дает величину  $0,781$  эВ. Аналогичные расчеты для взаимодействий  $P(2P^1) - 4,0981$  эВ и  $O(2P^1) - 4,6188$  эВ дают значение результирующей энергии связи  $0,397$  эВ.

Разность этих значений энергий связи определяется разными функциональными состояниями фосфорных кислот  $HPO_3$  и  $H_3PO_4$  в процессах гликолиза и равна  $0,384$  эВ, что близко к экспериментально определенной величине фосфорилирования ( $0,34-0,35$  эВ).

Такой вид синтеза АТФ осуществляется в анаэробных условиях и основан на переносе фосфатных остатков на АТФ через метаболит. Как пример: образование АТФ из креатинфосфата сопровождается переходом его NH-группы при АДФ в NH<sub>2</sub> группу креатина при АТФ. Изменение энергий связи этих двух основных радикалов метаболита составляет  $5,3238 - 4,9654 = 0,3584$  эВ – с учетом полуторной связи N-H (как в полипептидах) и  $5,3238 - 4,6186 = 0,7052$  эВ – для одинарной связи N-H. Таков один из промежуточных результатов процесса трансформации высокоэнергетической связи в АТФ через метаболит. Фосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> может иметь два стационарных валентно-активных состояния при взаимодействиях в системе P-O для орбиталей со значениями P-параметров слабых и сильных взаимодействий соответственно. Этим определяется возможность прохождения процесса гликолиза в два этапа. На первом этапе идет сближение молекул глюкозы и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> за счет близких значений их P-параметров сильных взаимодействий. На втором этапе P-параметр H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в слабых взаимодействиях (4,8779 эВ) в присутствии ферментов провоцируется разрыв связи (H<sub>2</sub>O-C)-(C-H<sub>2</sub>O) в молекуле глюкозы с образованием двух молекул молочной кислоты, P-параметры которых равны по 4,3563 эВ. Энергия этого процесса разрыва связи, равная 0,726 эВ, реализуется как энергия высокоэнергетической связи в АТФ.

### **Выводы**

По методике P-параметра и квантово-механическим методом рассчитаны энергии связи некоторых биоструктур.

Высокоэнергетические связи в АТФ формируются в системе P-O при функциональных переходах их валентно-активных состояний.

*С. Н. Костенков, Е. В. Харанжевский*  
Удмуртский государственный университет, Ижевск  
e-mail: eh@udsu.ru

### **Моделирование переноса лазерного излучения в металлических ультрадисперсных порошках**

Выполнено численное исследование переноса энергии излучения в пористых порошковых средах, облучаемых лазером нормально к поверхности. Компьютерная модель, основанная на решении уравнения Гельмгольца, описывает распространение волны в гетерогенной среде вакуум – металл. Для монодисперсных порошковых сред установлены зависимости коэффициента

затухания энергии электромагнитных волн от параметров среды. Показано, что с увеличением размера частиц происходит предельный переход к аналитическим уравнениям, полученным в приближении геометрической оптики. Пространственное распределение энергии излучения в дисперсной среде с металлическими частицами рассчитано с использованием модели, принимающей во внимание волновую природу распространения света. На основе 2D численных расчетов получено подтверждение экспоненциального характера распределения энергии лазерного излучения в объеме порошкового слоя, обнаруженного ранее экспериментально. Эффективность проникновения лазерного излучения в среду определяется плотностью  $\rho$  порошка, размером  $d$  и морфологией частиц, длиной волны  $\lambda$  лазерного излучения и коэффициентом отражения  $R$  от поверхности. Статистическая обработка данных позволила получить аналитическое выражение, определяющее вид зависимости коэффициента затухания от этих параметров:

$$\gamma = 2 \frac{(1 - 0,6R)}{d} \frac{\rho}{1 - \rho} \exp \left[ \frac{0,6\lambda}{d} \right].$$

Важным результатом численных расчетов является полученное хорошее согласование, как с экспериментом, так и с моделью эффективной гомогенной среды, однако в данной работе впервые получен вид распределения энергии излучения при сопоставимых значениях длины волны лазерного излучения и диаметра частиц порошка. Показан переход к некоторым приближениям геометрической оптики для оценки параметров, определяющих эффективность поглощения излучения средой при условии, когда диаметр частиц намного превышает длину волны излучения. Результаты исследований полезны для математического моделирования процессов тепломассопереноса при лазерном воздействии на ультрадисперсные среды.

*А. А. Лапин, Ю. В. Чугунов*

Казанский государственный энергетический университет

### **Антиоксидантная активность нанокластеров воды**

Актуальность развития методик анализа воды и водных систем состоит в том, что наиболее существенное значение имеют данные об их структурной организации, так как целое обладает иными свойствами, чем сумма его составляющих частей, чему до сих пор уделяется недостаточное внимание в литературе. Интерес ученых к антиоксидантной активности воды, в том

числе в различных биологических средах, постоянно растет, однако определение суммарной антиоксидантной активности (САОА) воды и водных сред требует применения комплекса современных методов с применением современной аппаратуры.

Молекулы воды способны образовывать различные ассоциаты – кластеры с условной формулой  $(\text{H}_2\text{O})_n$  с линейными размерами до  $10^{-9}$  м и временами релаксации не более  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  с. В известных теориях используются представления о гетерогенности воды на основе формирования в нанометровом диапазоне ее молекулярных кластеров.

Цель работы – проведение исследований суммарной антиоксидантной активности воды и изучение ее зависимости от различных физико-химических факторов.

Оценку САОА образцов вод проводили на серийном кулонометре «*Эксперт-006-антиоксиданты*» НПК «*Эконикс-Эксперт*» (Москва) по сертифицированной нами методике в пересчете на стандартный образец рутин (Ru). В результате проведенных исследований 2563 образцов нами впервые установлено, что их показатели САОА изменяются во времени и имеют строго определенные повторяющиеся значения от 1,1611 до 8,8531 мг Ru на 1 дм<sup>3</sup> воды. Среди обнаруженных кластеров наиболее часто встречаемые 16 – 3,9186 и 20 – 4,6443 мг Ru. Зависимости САОА воды в температурном интервале 0–80 °С и ее удельной теплоемкости носят полиномиальный характер с минимумом в диапазоне от 20 до 40 °С. Нами найдено увеличение САОА образцов при их обработке коронным разрядом, добавлении перекиси водорода и понижение за счет образования более крупных полимерных структур воды под действием микроволнового, акустического и ультразвукового излучений.

Изучение антиоксидантной активности водных структур находится пока в зачаточном состоянии, но оно дает все новые факты, углубляя и усложняя наши представления об окружающем мире. Развитие этих представлений помогает нам понять многие аномальные свойства воды – основного теплоносителя человека и всех теплокровных животных.

### **Механизм защитного антикоррозионного действия наноразмерных органических покрытий**

В настоящее время тонкие наноразмерные органические (полимерные) покрытия различной химической природы находят широкое применение в качестве защитных, антикоррозионных покрытий для изделий из металлических материалов. Наноразмерные защитные покрытия, находящиеся в пределах допусков на размеры конструкционных деталей, позволяют сохранять рабочие параметры изделий при действии агрессивной среды и могут обеспечить постоянную техническую готовность изделий к эксплуатации. Особенно эффективны такие покрытия для межоперационной защиты деталей, для деталей специальной техники, когда временной фактор подготовки изделия к работе определяет эффективность использования изделия.

Полная изоляция поверхности металла от окружающей среды может представляться идеалом защиты от коррозии. Большинство исследователей определяющую роль в защитном действии полимерных покрытий обычно отдают адгезионному взаимодействию полимера с металлом. Согласно современным представлениям покрытие может эффективно защищать металл от коррозии, если его адгезионная связь с металлом прочнее, чем взаимодействие покрытия с агрессивными компонентами.

В работе рассмотрена взаимосвязь химической структуры плазмообразующего мономера с антикоррозионной способностью покрытий, получаемых из углеводородов в низкотемпературной плазме. Выявлено влияния природы растворителя, кислотности среды и агрегатного состояния летучих замедлителей коррозии на механизм формирования защитных покрытий на железе. Исследованы физико-химические превращения при воздействии высокочастотной низкотемпературной плазмы остаточного воздуха на защитные слои, образованные летучими замедлителями коррозии на железе.

*А. Н. Маратканова, А. В. Сюгаев, А. А. Шаков, С. Ф. Ломаева*  
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

## **Новый подход к синтезу металлических наполнителей для магнитоэлектрических композитов – Fe/органическая матрица**

Предложен новый подход к синтезу наполнителей для магнитоэлектрических композитов, представляющих собой системы магнитных частиц, равномерно распределенных в органической диэлектрической матрице. Такие композиты обладают особыми электрофизическими свойствами и могут использоваться в качестве материалов для различных СВЧ-приложений. Подход заключается в механическом измельчении порошка Fe в органической среде, состав которой близок составу будущей диэлектрической матрицы (различные полимеры, парафин), с добавками поверхностно-активных веществ для получения частиц анизотропной формы и предотвращения агрегации частиц.

Фазовый состав и структура объема и поверхности синтезированных наполнителей исследованы с использованием комплекса экспериментальных методик РФЭС и XAFS (X-ray absorption fine structure). Результаты получены на российско-немецком канале BESSY II, HZB, Berlin и канале A1, DESY, Hamburg. Установлено, что при механическом измельчении идет химическая модификация поверхности частиц молекулами полимеров, парафина и поверхностно-активных веществ.

Работа поддержана программой президиума УрО РАН (проект № 12-С-2-1019), двусторонней программой «Российско-немецкая лаборатория (RGL) на BESSY II», Гельмгольц-центром (Берлин) и лабораторией HASYLAB, DESY (Гамбург).

*И. В. Мелихов, В. Е. Божевольнов, Е. Ф. Симонов*  
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова  
melikhov@radio.chem.msu.ru

## **Междисциплинарные проблемы получения новых наноматериалов**

В последнее время потребность в новых наноматериалах обострилась в связи с запросами техники и медицины, что привело к лавинообразному расширению фронта междисциплинарных работ по созданию материалов. Рассматриваются пути выхода из информационного кризиса, состоящего

---

© Маратканова А. Н., Сюгаев А. В., Шаков А. А., Ломаева С. Ф., 2013  
© Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Симонов Е. Ф., 2013

в том, что экспоненциальное накопление информации о конкретных материалах не сопровождается развитием теории, позволяющей использовать накопленную информацию при создании новых материалов. Для систематизации накопленной информации и выявления закономерностей процессов, приводящих к превращению вещества в материал, предлагается использовать уравнение типа Фоккера – Планка с частотными функциями, характеризующими направленное изменение событий, приводящих к образованию и распаду упорядоченных структур, и подлежащими экспериментальному определению. Можно полагать, что рассмотренный подход к оптимизации создания материала дает возможность разработать методологию модернизации принятых сейчас аналогово-комбинаторных способов поиска новых материалов и перехода к методам, которые обеспечивают наибольшее соответствие свойств частиц требованиям к материалу.

Модернизация аналогово-комбинаторных способов, приводящая к экономии ресурсов, представляется важной тактической задачей. Для ее решения нужно дополнить информацию о каждом конкретном материале новыми экспериментальными данными в объеме, достаточном для выявления кратчайшего маршрута получения вещества с заданными свойствами с помощью частотных функций. Если при решении тактической задачи будет накоплена информация, достаточная для выявления связи частотных функций с природой вещества, то можно будет перейти к стратегической задаче – разработке теории создания материала, которая приведет к количественному описанию эволюции твердого вещества и станет научной основой экономичной и оптимальной технологии материалов.

*О. В. Михайлов<sup>1</sup>, Д. В. Чачков<sup>2</sup>, М. А. Казымова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет

### **Молекулярные нанотехнологии и структурно-химический дизайн «самосборки» макроциклических металлохелатов в желатин-иммобилизованных матричных имплантатах**

Среди современных нанотехнологий особое место занимают так называемые *молекулярные нанотехнологии*, концептуальная идея которых – химический процесс с созданием целевого объекта по принципу «снизу вверх» из блоков *наноразмерного* масштаба или отдельных молекул. В связи с этим представляется интересным и важным ввести «*нанокомпоненту*» не только в такой *процесс*, но и в *ту среду*, где он протекает. Это можно сделать, исполь-

---

© Михайлов О. В., Чачков Д. В., Казымова М. А., 2013

зую специфические, но вполне доступные химикам объекты, а именно биополимер-иммобилизованные матричные системы на основе полипептидов или полисахаридов, содержащие достаточно значительные по меркам «наномира» межмолекулярные полости, которые могут рассматриваться как молекулярные нанореакторы. К ним, в частности, относятся желатин-иммобилизованные матрицы (GIM), которые являются удобной средой для синтеза целого ряда макроциклических металлокомплексов; целевые объекты «собираются» здесь из относительно простых органических соединений (так называемых лигсонов), а ионы металлов направляют эту «самосборку» в соответствующее «русло».

В данном докладе рассмотрены физико-химические аспекты формирования наночастиц макроциклических металлохелатов в процессах их «самосборки» в металлокомплексных GIM при контакте с водно-щелочными растворами, содержащими так называемые амбидентатные лигсоны I с тремя или большим числом донорных атомов и карбонилсодержащие лигсоны II, обеспечивающие «сшивку» образуемых лигсонами I металлохелатных циклов в единый замкнутый контур. Лигсонами I служили различные (N,S)- и (N,O,S)-донорные органические соединения, а именно гидразинометантиоамид  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ , гидразинометантиогидразид  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$ , этандитиоамид  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ , 2-амино-2-тиоетанамид  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$  и др., способные координироваться к иону металла через атомы N, O и S; лигсонами II – органические соединения с одной или двумя карбонильными группами, в частности метаналь  $\text{CH}_2\text{O}$ , пропанон  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , бутандион-2,3  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$  и пентандион-2,4  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ . Детально обсуждены также особенности полученных посредством квантово-химических расчетов по методу DFT молекулярных структур тех металлохелатов, которые формируются в ходе вышеуказанной «самосборки».

*М. М. Морозов<sup>1</sup>, Т. Н. Маркова<sup>1</sup>, О. Ю. Ефимов<sup>2</sup>, В. Е. Громов<sup>1</sup>,  
Ю. Ф. Иванов<sup>3</sup>, С. В. Коновалов<sup>2</sup>, И. А. Комиссарова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк  
e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

<sup>2</sup> ОАО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

<sup>3</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, e-mail: yufi@mail2000.ru

## **Наноразмерные структурно-фазовые состояния, возникающие при термомеханическом упрочнении арматуры**

Целью работы является выявление закономерностей формирования структурно-фазовых состояний при термомеханическом упрочнении строительной арматуры большого диаметра из стали 18Г2С в линии прокатного стана 450. Стержни подвергались принудительному водяному охлаждению по режиму прерывистой закалки в установках термического упрочнения до температур 500–600 °С, а затем доохлаждались на воздухе. Измерение зеренной и субзеренной структур стали проводили методами металлографии травленного шлифа и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии.

Термомеханическое упрочнение с горячего проката по схеме, прерванной закалки арматуры, сопровождается формированием слоистой структуры, характеризующейся закономерным изменением микротвердости. Воздействие запасенного материалом тепла приводит к перестройке дислокационной субструктуры и частичной аннигиляции дислокаций, формированию субзерен и зерен рекристаллизации, к обеднению твердого раствора на основе  $\alpha$ -железа атомами углерода и к выделению частиц цементита, морфология и средние размеры которых зависят от типа структуры и вида структурного дефекта, на котором они образуются. Отпуск сопровождается распадом пересыщенного твердого раствора углерода в кристаллической решетке  $\alpha$ -железа. В результате последнего в структуре пакетного мартенсита фиксируется образование частиц цементита, местом расположения которых являются границы раздела кристаллов и пакетов. Средние размеры частиц цементита составляют: продольные ~60 нм, поперечные ~20 нм. Зерна феррита и феррит пластинчатой морфологии содержат частицы карбидной фазы. В зернах больших размеров частицы цементита располагаются по границам в виде протяженных прослоек толщиной ~200 нм и в стыках зерен – в виде глобул размерами ~300 нм. В зернах малых размеров частицы цементита имеют подобную форму и несколько меньшие размеры: прослойки толщиной ~100 нм, глобулы ~270 нм. В структуре феррита пластинчатой морфоло-

---

© Морозов М. М., Маркова Т. Н., Ефимов О. Ю., Громов В. Е., Иванов Ю. Ф., Коновалов С. В., Комиссарова И. А., 2013

гии частицы цементита располагаются исключительно по границам в виде прослоек и глобул размером ~65–75 нм. В центральной зоне полиморфное  $\gamma \Rightarrow \alpha$  превращение стали протекало по диффузионному механизму с образованием квазиравновесной структуры.

*А. В. Мурин, А. В. Холзаков*  
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск  
e-mail: aleksey.v.murin@gmail.com

### **Компьютерное моделирование нанокластерной структуры Cu, Ni и Au в жидком и переохлажденном состоянии**

Впервые выполнен анализ нанокластерной структуры жидкого золота и сравнительное изучение функции распределения кластеров жидких Au, Cu, Ni.

Проводилось изучение молекулярно-динамических моделей в рамках потенциалов взаимодействия по методу погруженного атома. Модельные структуры использовались в качестве входных данных для анализа кластерной структуры по методу Штейнхардта.

Показано наличие локального икосаэдрического упорядочения и его заметное усиление при увеличении степени переохлаждения. Локальная кластерная структура расплавов Au, Cu, Ni крайне схожа и, по-видимому, является универсальной для d-металлов с плотноупакованной предструктурой плавления.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-У-2-1034.

*А. Л. Николаев*<sup>1</sup>, *А. В. Гопин*<sup>1</sup>, *В. Е. Божевольнов*<sup>1</sup>, *Н. В. Андропова*<sup>2</sup>,  
*Е. М. Трещалина*<sup>2</sup>, *Д. С. Чичерин*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

<sup>2</sup> ГУ «Российский онкологический научный центр имени Н. Н. Блохина» РАМН

### **Ультразвуковая наномедицина в аспекте терапии онкологических заболеваний**

К области ультразвуковой наномедицины можно отнести работы, в которых наночастицы (мицеллы, липосомы, наноэмульсии, пузырьки, нанокapsулы.), вводимые в кровоток, являются средством доставки лекарственных веществ в опухоль, а ультразвук – фактором, стимулирующим их выход. Метод ультразвуковой терапии злокачественных опухолей, развиваемый нами, отличается от описанных в литературе, двумя положениями: наночастицы и их агрегаты образуются непосредственно в опухоли из нетоксичных и нелекарственных прекурсоров, а воздействие ультразвука на опухоль, содержащую агрегаты наночастиц, сопровождается эффектами твердофазной соносенсибилизации, приводящими к торможению ее роста, а в некоторых случаях к полной ее ремиссии.

Образование наночастиц и их агрегатов непосредственно в опухоли обеспечивается биохимическими особенностями ее роста, совокупность признаков которого носит название атипизма. В результате метаболического атипизма физико-химические условия в опухоли (пониженное значение рН, повышенное содержание ионов кальция в межклеточной жидкости, монотонность липидной структуры мембран) отличаются от условий в окружающих опухоль здоровых тканях. При этом твердая фаза выделяется в опухоли после внутривенного введения растворов прекурсоров, кальциевые соли или кислые формы которых в условиях опухоли нерастворимы. Терапевтический эффект при действии ультразвука на опухолевые клетки, достигается за счет дополнительного выделения акустической энергии в участках, в которых эти агрегаты локализованы.

Нами совместно с Российским онкологическим научным центром имени Н. Н. Блохина РАМН в течение ряда лет ведутся доклинические исследования, направленные на изучение экспериментальной возможности использования эффекта твердофазной соносенсибилизации для ультразвуковой терапии онкологических заболеваний. В результате этих исследований была установлена высокая терапевтическая эффективность метода, выражающаяся в регрессии опухоли в среднем на 75–80 % с увеличением продолжительно-

сти жизни животных до 2 раз, а также хорошая переносимость воздействия и отсутствие влияния на метастазирование.

*А. В. Николаева*<sup>1</sup>, *В. М. Самойлов*<sup>1</sup>, *Л. С. Бехли*<sup>1</sup>, *В. П. Мельников*<sup>2</sup>, *Е. А. Данилов*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «НИИГрафит», Москва

<sup>2</sup>Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва

### **Роль ПАВ в процессе получения водных суспензий графеновых наночастиц**

В настоящее время значительный интерес вызывают многочисленные работы, направленные на получение графеновых частиц в виде водных суспензий под действием ультразвука в присутствии различных ПАВ, эффективность действия которых при этом может сильно различаться.

В настоящей работе предлагается использовать метод лазерной дифракции для оценки эффективности действия различных ПАВ в процессах эксфолиации (расщепления) природного графита. В качестве материала для исследования использовали естественный графит, подвергнутый газотермической очистке и имеющий зольность менее 0,01 масс.%, со средним размером частиц около 3 мкм. Для приготовления водных суспензий применялся три вида ПАВ, в том числе ПАВ, содержащие ароматические циклы, алифатические ПАВ и алифатические фторсодержащие ПАВ, в концентрации 0,6 мг/мл.

Для оценки стабильности полученных водных суспензий меняли время выдержки пробы в измерительной ячейке лазерного анализатора размеров частиц фирмы «А-22» в пределах от 1 до 90 мин. По данным о временной стабильности дифференциальных функций, распределения частиц по размерам оценивали эффективность действия различных ПАВ.

В присутствии ПАВ, содержащих ароматические структуры в составе гидрофобной части, суспензии ведут себя относительно стабильно, и лишь на девяностой минуте измерения появляется незначительное количество ассоциатов с размерами порядка 100 мкм вне зависимости от количества ароматических колец в молекуле ПАВ.

Аналогичное поведение наблюдается и для анионных и неионогенных фторсодержащих ПАВ, но для этой группы ПАВ заметна тенденция к уменьшению эффективности действия при уменьшении количества атомов фтора в алифатической цепи.

Действие ПАВ с гидрофобной частью алифатической структуры, не содержащей фтора, оказывается неэффективным, так как появление ассоциатов

происходит уже на второй минуте измерения, с течением времени их количество возрастает, а размеры увеличиваются до 500 мкм.

Эффективность действия ПАВ, определенная методом лазерной дифракции, не коррелирует с данными о поверхностном натяжении их водных растворов. Это подтверждает тот факт, что главную роль в процессе стабилизации водных суспензий графеновых наночастиц играет строение молекулы ПАВ.

*А. А. Новоселов, В. Я. Баянкин*  
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск  
e-mail: less@ftiudm.ru

### **Изменение химического состава и структуры поверхностных слоев фольги Ni-Cu при ионной имплантации**

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости исследовалось влияние имплантации ионов бора и аргона при различных плотностях ионного тока на химический состав и дефектную структуру медно-никелевых фольг.

В качестве объектов исследований использовались прокатанные фольги состава  $Ni_{40}Cu_{60}$  и  $Ni_{20}Cu_{80}$  толщиной 40 мкм.

Анализ химического состава облученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что в облученных образцах формируются чередующие слои, обогащенные медью или никелем, толщиной порядка нескольких нанометров. Имплантация химически активного элемента – бора – приводит к более высокому среднему содержанию меди в приповерхностном слое толщиной 20 нм. Анализ рентгеноэлектронных спектров выявил наличие боридов металлов. Исследования микротвердости имплантированных фольг как структурозависимого параметра материала выявили упрочнение как облученной, так и необлученной стороны фольги.

По нашему мнению, полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемая система является неравновесной и при ее рассмотрении нельзя ограничиваться рамками классической термодинамики.

Выявленное формирование осциллирующей немонотонной зависимости отношения концентраций Ni-Cu и концентрации бора в поверхностных слоях можно объяснить изменением дефектной структуры фольг при облучении – дефектная структура прокатанной фольги является исходно сильно неравновесной, напряженной и обладающей высокой плотностью дислокаций. Ионная имплантация приводит к трансформации дефектной структуры, что вы-

зывает релаксацию локальных градиентов механических напряжений. Вследствие взаимодействия атомов с потоками точечных дефектов при облучении происходит сегрегация атомов одного сорта в области с высокой концентрацией стоков дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-02-96039\_урал) и программы президиума РАН 12-П-2-1013.

*С. А. Оглезнева, М. Н. Каченюк, М. Н. Порталов*  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
e-mail: osa@pm.perm.ac.ru

### **Исследование кинетики спекания нанодисперсных порошков железа и никеля**

Целью исследований было исследование формирования структуры при консолидации нанопорошков металлов и определение влияния структурно-фазовых превращений на кинетику спекания.

В настоящее время нанопорошки металлов (не более 10 % от общего объема производства нанопорошков). Основная проблема заключается в том, что закономерности синтеза наночастиц изучены, а вопросы консолидации нанопорошков остаются открытыми. Одной из причин, препятствующей формированию контакта между частицами, могут быть объемные изменения при фазовых превращениях, которые зависят от размера частиц, и при приближении к наномасштабам становятся существенными.

В работе использованы экспериментальные методы исследования и математическое моделирование. Разработана технология получения порошков металлов железа и никеля с низким содержанием примесей и средними размерами частиц 20–50 нм. Предложена модель формирования наночастиц железа и никеля при термическом восстановлении из соединений в токе водорода, согласующаяся с экспериментальными данными, на основании которых можно регулировать дисперсность частиц. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения определены температуры фазовых превращений и рекристаллизации в порошках железа в диапазоне размеров от 50 нм до 200 мкм. Методом дилатометрического анализа определены температуры фазовых превращений и рекристаллизации в порошках железа различной степени дисперсности и кинетика усадки порошков железа и никеля. Установлена пониженная температура межчастичной рекристалли-

зации нанопорошка железа и влияние рекристаллизации на торможение усадки. Рассчитаны коэффициенты уравнения, описывающего кинетику спекания и энергию активации спекания порошков железа и никеля различной степени дисперсности. Установленные закономерности консолидации нанопорошков железа и никеля будут использованы для оптимизации параметров спекания износостойких материалов с улучшенными функциональными характеристиками при использовании различных методов уплотнения.

Подготовлено при поддержке гранта РФФИ 12-08-31521\_мол\_а.

*Ю. В. Першин*<sup>1</sup>, *С. Г. Быстров*<sup>3</sup>, *В. И. Кодолов*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

<sup>2</sup> Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН

<sup>3</sup> Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

### **Исследование морфологии поликарбоната модифицированного медь/углеродным нанокompозитом**

Цель проводимых работ в области полимерных наноматериалов – создание полимерных нанокompозитов, модифицированных за счет введения наночастиц, обеспечивающих изменение структуры матрицы и приводящих к существенному улучшению эксплуатационных характеристик.

Введение сверхмалых добавок наноструктур в полимер могут существенно изменить их свойства, что можно объяснить высокоорганизованной надмолекулярной упорядоченностью, поскольку колебательная энергия наноструктуры может передаваться через поверхность раздела структурных образований полимера (Першин Ю. В., Кодолов В. И. Модификация поликарбоната с применением медь/углеродного нанокompозита // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 1. С. 54–58).

Проведенные исследования топографии методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER 47 PRO в контактном режиме показали изменение морфологии модифицированных Cu/C нанокompозитом (массовой концентрацией 10<sup>-1</sup>%, 10<sup>-2</sup>%, 10<sup>-3</sup>%, 10<sup>-4</sup>%) (см рис. 1–5)

Средняя арифметическая шероховатость поверхности рассчитывалась для каждого образца по АСМ-изображениям 10 участков поверхности размером 1×1 мкм с помощью программы обработки данных для зондового микроскопа. Проведен расчет погрешности измерений шероховатости – среднеквадратического отклонения (СКО) (см. табл.). Для каждого образца получены изображения топографии поверхности и латеральных сил. Также прилагаются

рисунки с гистограммами распределения по размерам особенностей рельефа поверхности образцов.

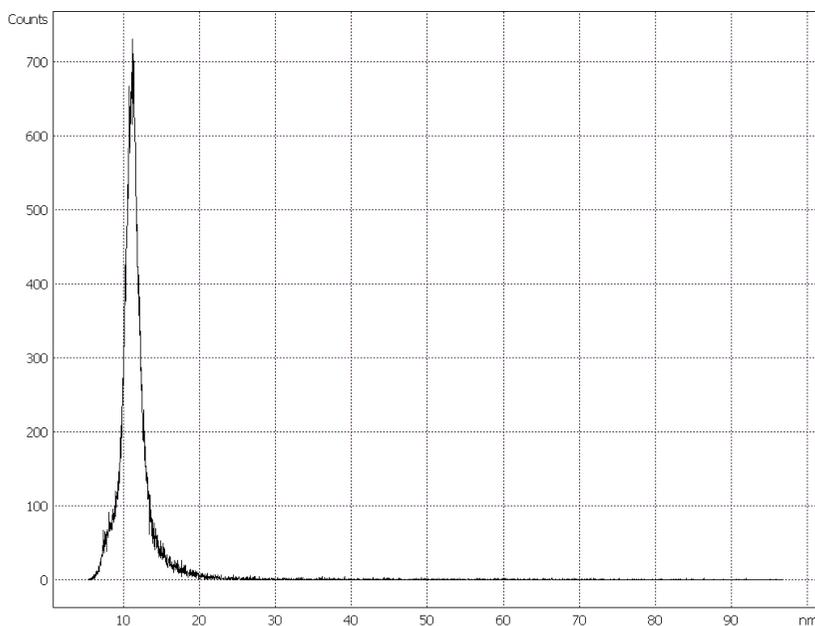
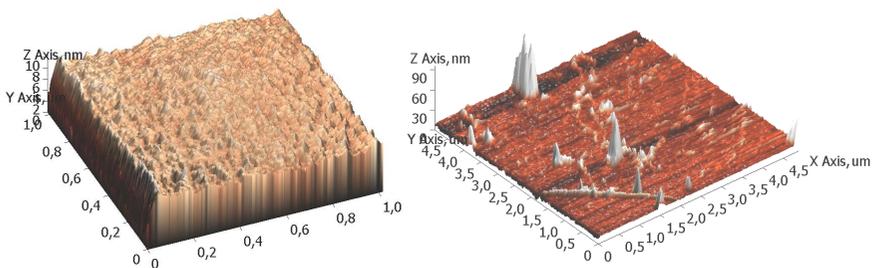


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки и гистограмма поликарбоната (контрольный образец)

Исследование топографии поверхности пленок поликарбоната модифицированных Cu/C нанокомпозитом показывает, что с уменьшением концентрации нанокомпозита увеличивается структурирование полимера, что может быть вызвано увеличением способности ориентации макромолекул

полимера на металл/углеродный нанокompозит, так как при малых концентрациях влияние друг на друга самих наноструктур уменьшается.

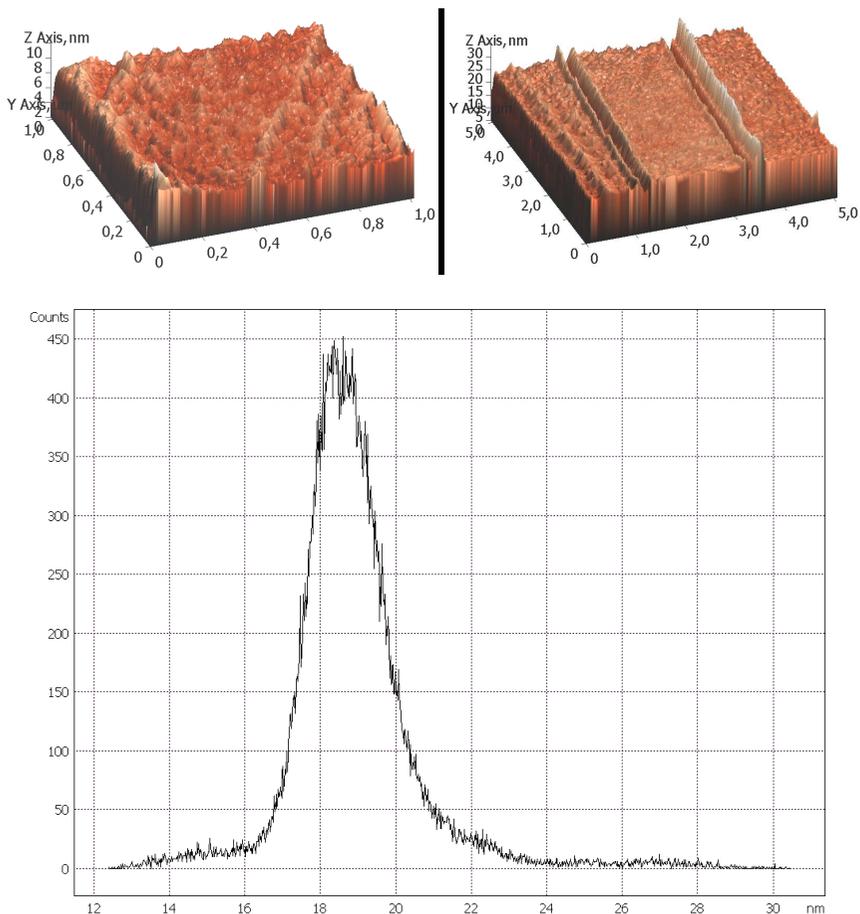


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки и гистограмма поликарбоната, модифицированного  $10^{-1}\%$  Cu/C нанокompозитом

Кроме того для образцов с концентрацией  $10^{-3}\%$  и  $10^{-4}\%$  были проведены испытания на стойкость пленки к истиранию. Для этого на иглу зонда создавалась определенная нагрузка, сканировался участок  $1 \times 1$  мкм три раза, затем производилось сканирование  $3 \times 3$  мкм в той же области. Если на большом скане были заметны следы разрушения поверхности, испытание пре-

крашалось, если нет – нагрузка ступенчато увеличивалась и повторялась та же манипуляция на другом участке образца.

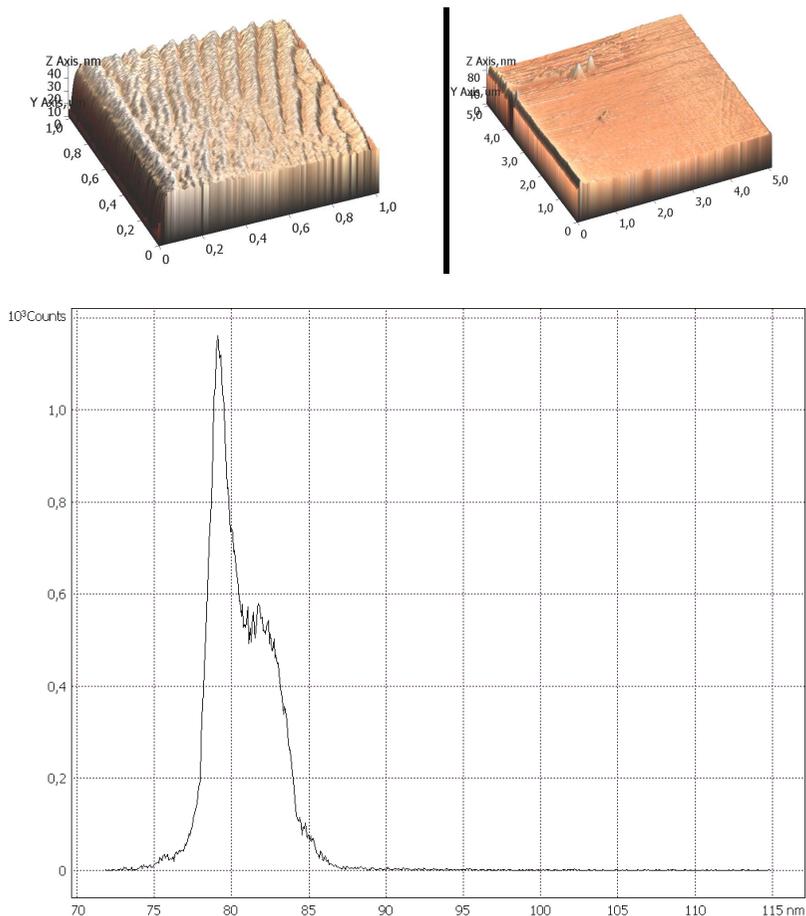


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленки и гистограмма поликарбоната, модифицированного  $10^{-2}\%$  Cu/C наноккомпозитом

Получено, что для контрольного образца после приложения минимальной нагрузки 3,5 нН/нм на поверхности четко виден квадрат  $1 \times 1$  мкм деформированной поверхности. Для модифицированного образца с концентрацией Cu/C наноккомпозита  $10^{-3}\%$  при той же нагрузке разрушения менее заметны, причем края разрушенного участка неровные, что указывает на более высо-

кую прочность бороздок по сравнению участками полимера на впадинах. При увеличении нагрузки в 2 раза разрушения более заметны, но края ровные. Для образца с концентрацией  $\text{Cu/C}$  нанокompозита  $10^{-4}\%$  сильные разрушения заметны уже при нагрузке 3,5 нН/нм, но вид разрушенного участка также отличается от контрольного образца (см. рис. 6).

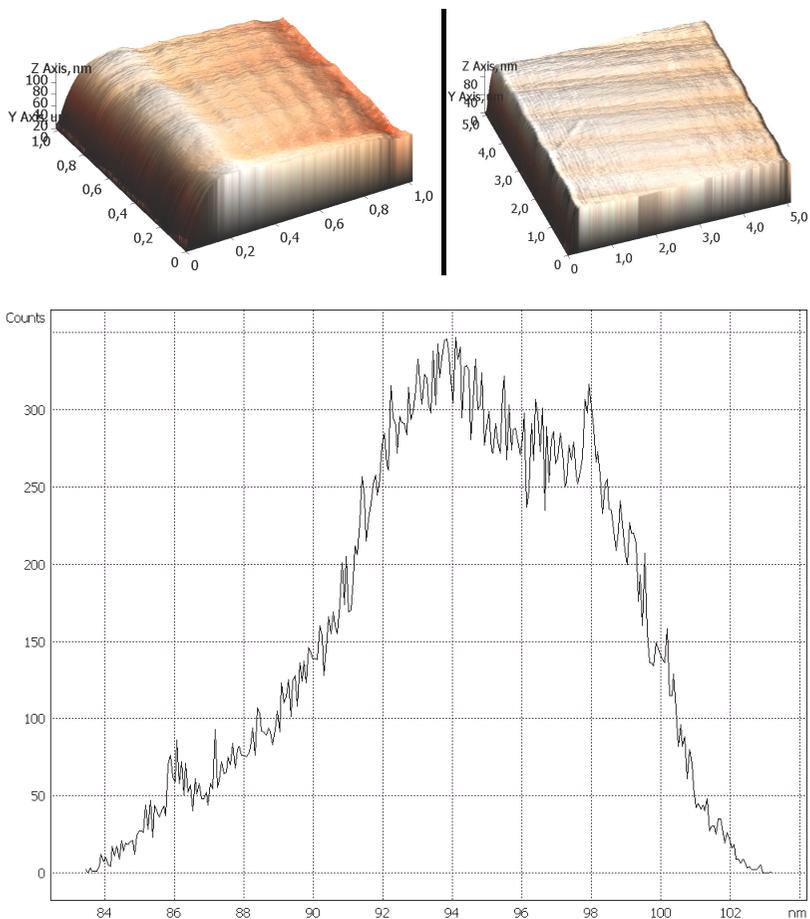


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности пленки и гистограмма поликарбоната, модифицированного  $10^{-3}\%$   $\text{Cu/C}$  нанокompозитом

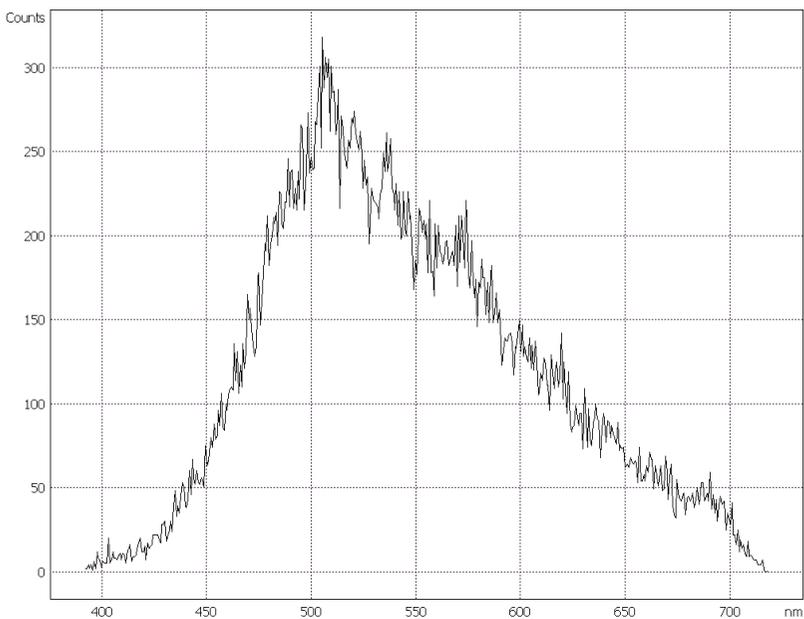
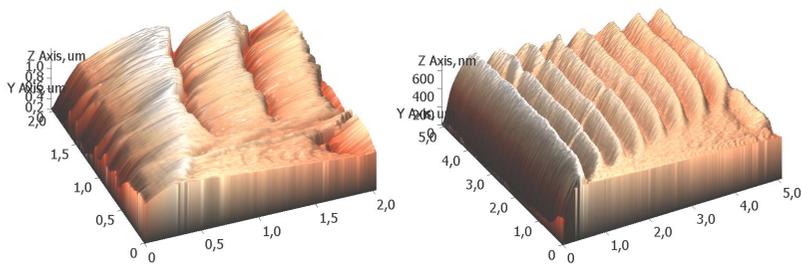
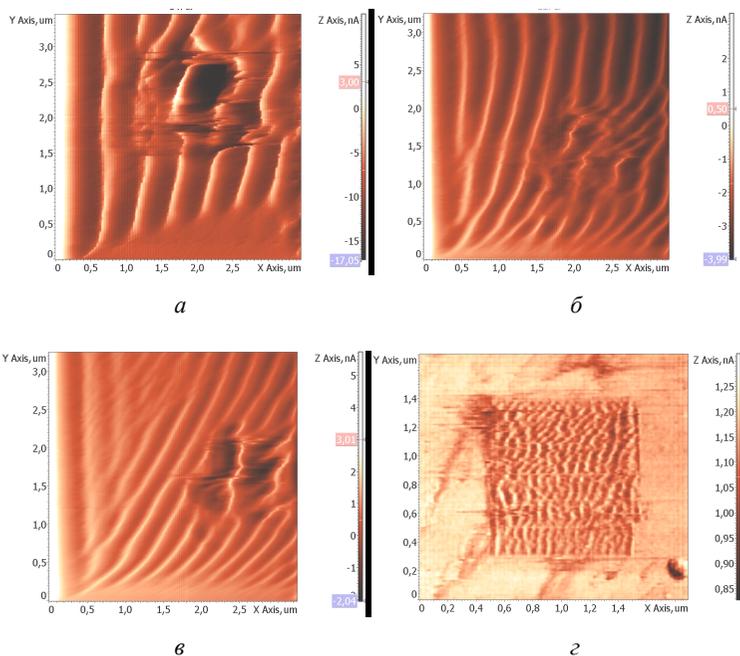


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности пленки и гистограмма поликарбоната, модифицированного  $10^{-3}\%$  Cu/C нанокompозитом

**Шероховатость исследуемых образцов пленок поликарбоната, модифицированных Cu/C нанокompозитом**

Концентрация Cu/C нанокompозита от массы полимера	Шероховатость Ra, нм	СКО, нм
Контрольный	1,2	0,4
$10^{-1}\%$	0,6	0,1
$10^{-2}\%$	0,7	0,2
$10^{-3}\%$	2,1	0,2
$10^{-4}\%$	38,2	17,1



*Рис. 6.* АСМ-изображение поверхности пленки поликарбоната после испытания на стойкость к истиранию: *а* – модифицированный  $10^{-4}$  % Cu/C нанокомпозитом, нагрузка 3,5 нН/нм; *б* – модифицированный  $10^{-3}$  % Cu/C нанокомпозитом, нагрузка 3,5 нН/нм; *в* – модифицированный  $10^{-3}$  % Cu/C нанокомпозитом, нагрузка 7,0 нН/нм; *г* – контрольный 3,5 нН/нм

При введении Cu/C нанокомпозитов в модифицируемый материал наноструктуру можно расценивать как генератор возбуждения молекул композиции, который приводит к процессу самоорганизации материала. Установлено, что модификация поликарбоната Cu/C нанокомпозитом приводит к изменению надмолекулярной структуры поликарбоната.

## **Электрохимический синтез и физико-химические свойства наноструктурированного оксида марганца**

При создании новых функциональных материалов для электронной промышленности одним из перспективных материалов является нанодисперсный оксид марганца, который имеет ряд полиморфных модификаций и характеризуется неустойчивостью структур. Целью исследований является создание новых эффективных способов получения наноразмерных частиц оксида марганца с регулируемыми свойствами, в условиях воздействия внешнего электрического поля.

В основу синтеза было положено осаждение из растворов солей Mn(II) при их взаимодействии с концентрированным раствором гидроксида натрия при воздействии внешнего электрического поля в коаксиальном электролизере.

Синтезированные образцы характеризуются тонкозернистой структурой с размером отдельных частиц 20–60 нм, склонных к агрегированию. Морфология поверхности этих дисперсных образцов зависит от плотности электрического тока, используемого при обработке осадка. Образцы, полученные из реакционной смеси, обработанной электрическим полем, представлены тетрагональной модификацией оксида марганца  $Mn_3O_4$  (смесь оксидов разных степеней окисления). Следует отметить, что в водной среде заряд дисперсий при наложении электрического поля обусловлен смещением двойного электрического слоя. Постоянное электрическое поле вызывает поляризацию ионных атмосфер и ориентацию частиц. Одновременно этот процесс сопровождается разрушением агрегатов за счет интенсивного газовыделения на электродах. При этом возможно разрушение адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности частиц, интенсификация движения частиц в жидкой среде, сопровождающиеся объемным и поверхностным переносом электрических зарядов, формирование объемного осадка гидратированного оксида в турбулентных условиях, приводящих к дезагрегированию коагуляционных структур, а также электроосмосом дисперсионной среды. Такие условия, в конечном итоге, приводят к синтезу тонкодисперсного поливалентного гидроксида марганца.

Таким образом, эффективность использования электрического поля при регулировании морфологии и физико-химических свойств нанодисперсного оксида марганца является установленным фактом. Установлено, что фазовый состав образцов и содержание в них воды зависят от параметров электриче-

ского поля, используемого для обработки предшественников оксида марганца, формирующихся в процессе химической реакции.

*Е. А. Печина*<sup>1</sup>, *Д. Р. Юшкова*<sup>2</sup>, *С. М. Иванов*<sup>1</sup>, *В. И. Ладынов*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

<sup>2</sup>Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

### **Влияние интенсивной пластической деформации кручением на структуру и свойства композитов системы AL-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Исследования деформационно-индуцированных структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах в процессе интенсивной пластической деформации (ИПДК) дают не только новые знания в области физики прочности и пластичности, но и позволяют создавать новые материалы с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Применение таких материалов является важным в различных областях техники (электротехника, строительство, авиация и др.). Проявление уникальных физико-механических и химических свойств материалов, полученных ИПДК, изучается уже несколько десятилетий, и актуальной проблемой до сих пор остается регистрация и изучение фазовых и структурных превращений во время и после деформации. Непрерывная регистрация момента кручения в процессе ИПДК позволяет обнаружить непосредственно при деформации образование фаз и(или) их растворение по изменению кривой течения с увеличением степени деформации от эталонной формы (Печина Е. А., Иванов С. М., Ладынов В. И. и др. Деформация и разрушение материалов. 2013. № 4. С. 41–48). С целью изучения влияния малого количества второй фазы на закономерности пластической деформации в работе проведены исследования компактов из алюминиевых порошков разной дисперсности в наковальнях Бриджмена.

В качестве объектов использованы порошки алюминия марки ПА-1 с разной степенью дисперсности (8 фракций) в диапазоне от 750 до 50 мкм. Для получения компактов диаметром 8 мм использовали прямое одноосное пресование при нагрузке 800 МПа. ИПДК компактов проведено при давлении 3 ГПа с непрерывной регистрацией момента кручения в наковальнях Бриджмена из стали ШХ15. Микротвердость компактов исследовали с помощью прибора ПМТ-3. Металлографические исследования компактов проведены на микроскопе Neophot 21. Анализ на содержание кислорода в компактах выполнен методом газового анализа на анализаторе МЕТАВАК (НПО ЭКСАН).

С помощью непрерывной регистрации момента кручения в процессе ИПДК установлено, что упрочнение компактов алюминиевых порошков мелких фракций происходит при меньших степенях деформации. Показано, что ИПДК компактов алюминиевых порошков позволяет получить монолитные образцы с высокой прочностью по сравнению с алюминием.

*М. А. Плетнев, А. Г. Перовошиков*

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

### **Влияние металл-углеродных нанокompозитов на защитные свойства ингибиторов**

Известно, что металл-углеродные нанокompозиты являются эффективными модификаторами полимерных материалов различной природы (Тринеева В. В., Кодолов В. И., Шайдурова Г. И. К вопросу о модификации полимерных композиционных материалов металл-углеродными наноструктурами. Нанотехника. 2001. № 3(27). С. 49–52). В настоящей работе проведено экспериментальное исследование металл-углеродных нанокompозитов на эффективности ингибиторов коррозии в нейтральных средах.

Особенности нанокompозитов заключаются в том, что они из-за малых размеров обладают высокой поверхностной энергией, склонны к самоорганизации, гидрофобны. Предполагается, что именно такие добавки повысят гидрофобность адсорбционного слоя, следовательно, защитные свойства ингибитора коррозии ВНХЛ-113.

В качестве модельной системы было исследовано влияние добавок меди и железо-углеродных нанокompозитов производства ОАО «Ижевский электромеханический завод «Купол» на защитное действие ингибитора ВНХЛ-113 (1-морфолинометилциклогексилламин) при коррозии стали а в слабоминерализованной нейтральной среде с добавлением 10 % изопропанола для обеспечения растворимости игибитора. Исследования проводили с помощью коррозиметра МОНИКОР-1, время экспозиции 120 ч при концентрации ингибитора 50 мг/л. Концентрация металл-углеродных нанокompозитов составила 0,005 %; 0,01 %; 0,05 %; 0,1 %; 0,5 % от массы введенного ингибитора.

Из полученных результатов следует, что медь-углеродный и железо-углеродный нанокompозиты повышают защитное действие ингибитора ВНХЛ-113 в исследованном интервале концентраций. В момент внесения в ингибированную коррозионную среду минимальной концентраций нанокompозита наблюдается резкое понижение скорости коррозии в ингибиро-

ванной среде с нанодобавками. Для объяснения данного явления требуется дальнейшее изучение влияния нанокompозитов на защитное действие ингибитора с использованием других методов исследования: потенциодинамический метод, изучение импеданса, а также атомно-силовая микроскопия поверхности электрода.

*Я. А. Полетов, В. И. Кодолов*

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

### **Разработка технологии эффективного ввода Me/C нанокompозита в полимерные матрицы**

Широкое распространение эпоксидных смол и полиметилметакрилата (ПММА) в качестве связующих и конструкционных материалов делает актуальным поиск недорогих и эффективных способов их модификации. Примером такой модификации может служить введение сверхмалых количеств металл/углеродных нанокompозитов.

Благодаря высокой активности Me/C нанокompозиты могут оказывать существенное влияние на полимерную матрицу при определенной подготовке. С технологической точки зрения очень важно провести соответствующие подготовительные работы для введения сверхмалых количеств нанокompозита в объем полимерного раствора.

Одной из основных проблем, стоящих на пути эффективного распределения сверхмалых количеств Me/C нанокompозита является коагуляция наночастиц до распределения в соответствующем полимерном растворе. Решить данную задачу предлагается с помощью вспомогательной функционализации механо-химическим методом. Идея сводится к прививке на поверхность частиц нанокompозита функциональных групп вещества-посредника, облегчающих ввод и распределение нанокompозита в объеме полимерного раствора. Подбор вспомогательного вещества осуществляется с условием, что его функциональные группы снизят диффузионную активность наночастиц до уровня, приемлемого для беспрепятственного распределения в полимерной матрице.

Следующим этапом ввода Me/C нанокompозита является повышение колебательной доли поверхностной энергии наночастиц, уже распределенных в объеме полимерного раствора. Осуществить данную процедуру можно с помощью ультразвуковой обработки раствора, ультрафиолетового, лазерного излучения определенной интенсивности и длины волны. Вследствие

высокой активности каждая частица может оказывать влияние на формирование и изменение надмолекулярных структур у окружающих ее макромолекул полимера с постепенным затуханием флуктуаций по мере удаления от частицы нанокомпозиита.

Исследование методами РФЭС, РФА, ИК-спектроскопии и АСМ подтверждают, что ввод сверхмалых количеств Me/C нанокомпозиита в количестве  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  % наночастиц от массы полимера оказывается значительно более эффективным, чем ввод  $10^{-2}$  % и более. Это можно объяснить тем, что при более высоких количествах вводимого нанокомпозиита происходит перекрытие зон влияния каждой наночастицы с последующим диссонансом флуктуаций молекул полимерной матрицы. При вводе сверхмалых количеств, напротив, влияния частиц не конкурируют между собой и флуктуации затухают без явного диссонанса и взаимной конфронтации, что может в целом более благотворно сказаться на формировании гомогенной структуры наноструктурированного полимерного продукта.

*С. В. Райков*<sup>1</sup>, *А. В. Ионина*<sup>1</sup>, *Е. А. Будовских*<sup>1</sup>, *Ю. Ф. Иванов*<sup>2</sup>, *В. Е. Громов*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

### **Особенности структуры поверхности титанового сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком карбида кремния**

Электровзрывное легирование (ЭВЛ) – это способ модификации поверхностных структуры и свойств слоев материалов с целью их упрочнения. Оно достигается путем электрического взрыва проводников, формирования импульсных многофазных плазменных струй, оплавления ими поверхности и насыщения расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой. Целью настоящей работы является изучение особенностей поверхности титанового сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком карбида кремния.

Анализ структуры поверхности, выполненный во вторичных электронах (рис. 1, а), выявил присутствие стержней длиной от 10 до 60 мкм и толщиной от 2 до 5 мкм. Сканирующая электронная микроскопия показала, что наличие в легируемом слое частиц продуктов взрыва углеродных волокон и порошковой навески SiC приводит к высокому уровню неоднородности распределения легирующих элементов (углерода и кремния) по поверхности образца.

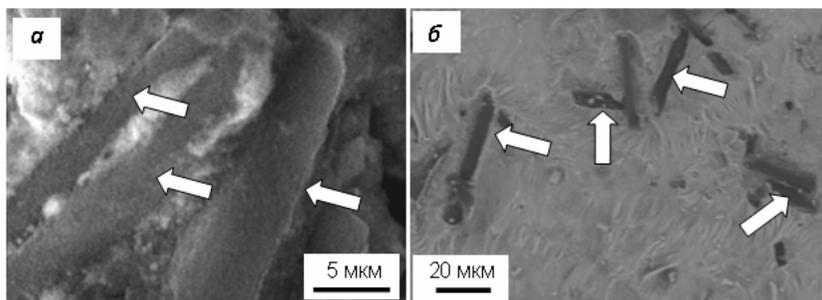


Рис. 1. Структура поверхности титанового сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком SiC. Изображение получено во вторичных (а) и в обратно отраженных (б) электронах. Стрелками указаны осколки углеграфитовых волокон

При съемках в обратно отраженных электронах (рис. 1, б) наблюдаются резко различающиеся по контрасту участки поверхности – основная часть поверхности окрашена в серый цвет, стержни окрашены в темный цвет. В анализируемом нами случае более высоким атомным весом обладает титан, следовательно, основной объем поверхностного слоя образца сформирован атомами титана. Относительно малым атомным весом обладает углерод, следовательно, стержни (рис. 1, б, указаны стрелками) являются осколками УГВ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а) и госзадания Минобрнауки № 2.4807.2011.

*Е. В. Ремзова, А. Г. Сырков*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

**Зависимость антифрикционных свойств трибосистемы  
от реакционной способности  
поверхностно-модифицированного металла-наполнителя**

В результате математической обработки полученных нами опытных зависимостей (Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 150–154) интегрального показателя трения *D*-трибологической пары со смазкой на основе масла И-20

от реакционной способности (р.с.) металлического порошка-наполнителя, модифицированного в парах четвертичных соединений аммония (ЧСА), предложены следующие уравнения для описания взаимосвязи  $D = F(\text{р.с.})$ .

Для трибосистем с наполнителями (концентрация  $\leq 1$  масс. %) на основе – алюминия:

$$D(\text{р.с.}) = 572 + 8,75x + 1013 \cdot (x - 38,2) \cdot \exp(-0,319(x - 38,2)^2) \quad (1)$$

– меди:

$$D(\text{р.с.}) = 2170 + 8890x + 2,48 \cdot 10^{17} \cdot (x - 0,218)^6 \cdot \exp(551(x - 0,218)) \quad (2)$$

– никеля:

$$D(\text{р.с.}) = 1684 - 8009x + 1438 \exp(-243049(x - 0,169)^2). \quad (3)$$

Приведенные уравнения на основе экспоненты позволили повысить точность аппроксимации значений  $D$  для Al- и Cu-содержащих трибосистем по сравнению с уравнениями, применявшимися ранее (см. там же). Относительная погрешность аппроксимации была снижена до 4–6 %.

Довольно сложные зависимости  $D = F(\text{р.с.})$  для каждого из металлов удалось свести к уравнению вида  $D = A + Bx + C(x - x_0)^n e^{\beta(x - x_0)^i}$ , где  $x = \text{р.с.}$ ;  $x_0$  – значение р.с. для экстремума  $D$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $n$ ,  $\beta$ ,  $i$  представляют собой характеристические для каждого вида металла безразмерные константы;  $i = 1$  (Cu),  $i = 2$  (Ni, Al). Слагаемое на основе экспоненты по сути «ответственно» за нелинейные эффекты зависимости  $D = F(\text{р.с.})$ .

Формулы для описания зависимости  $D = F(\text{р.с.})$  позволяют, в частности, оценивать и предсказывать антифрикционные свойства трибосистемы в режиме граничного трения по р.с. наполнителя при одинаковых трибологической паре, нагрузочном давлении, веществе и вязкости масла. Например, по уравнению (3) для образца с р.с. = 0,167  $D = 1080$ ; в опыте –  $1100 \pm 30$ . Описанные нелинейные зависимости  $D = F(\text{р.с.})$  отражают, очевидно, специфику действия металлических порошков-наполнителей, содержащих на поверхности нанопленки нанесенных азотсодержащих катионных ПАВ на основе ЧСА.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ (проект № 5279).

## **Подход к проектированию объектов углеродной наноиндустрии**

Углеродные наноматериалы (УНМ) находят все более широкое применение в различных областях, что обусловлено их уникальными свойствами. Постоянно увеличивается количество материалов и изделий, полученных с применением УНМ. Соответственно, создание объектов углеродной наноиндустрии является актуальной задачей.

Мировой опыт показывает, что наиболее приемлемым для промышленной реализации является метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ).

В настоящее время автором разрабатывается методология проектирования оборудования промышленного производства УНМ на основе макрокинетического подхода. Представляется предпочтительным постановка задачи разработки объектов углеродной наноиндустрии в виде оптимизационной, что позволит создать оборудование и УНМ отвечающие требованиям конкурентоспособности на мировом рынке.

Задача разработки объектов наноиндустрии в рамках разрабатываемой методологии декомпозируется на три уровня. Первый уровень принимает входной (требуемая мощность производства и набор качественных характеристик УНМ), управляющий (состав углеродсодержащего вещества и его свойства), возмущающий (характеристики окружающей среды, флуктуации состава и свойств сырья и т. д.) и вырабатывающий выходной вектор (значение глобального критерия оптимизации и набор конструктивных и режимных параметров), а также определяющий работу нижнего уровня по средством координирующих и информационных сигналов. Второй уровень – уровень технологических стадий: подготовки углеродсодержащего сырья, производства катализатора и его активации, получения УНМ, утилизации газообразных продуктов пиролиза и очистки УНМ. Третий уровень – уровень технологического оборудования каждой стадии (емкости, реакторы, скрубберы и т. д.).

Каждый нижестоящий уровень вырабатывает свой локальный набор конструктивных и режимных параметров и вместе с соответствующим им значением локального критерия оптимизации передает его на верхний уровень, который обрабатывает полученные данные и при необходимости изменяет условия для нижних уровней по средству координирующих сигналов. Самый верхний уровень вырабатывает координационные сигналы на основе входного, управляющего и возмущающего векторов. Процесс повторяется до тех

пор, пока глобальный критерий оптимизации не достигнет экстремума, например, минимальной себестоимость УНМ с заданными показателями качества и объемами производства.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

*А. В. Северюхин, О. Ю. Северюхина*  
Институт механики УрО РАН, Ижевск

### **Моделирование теплофизических свойств нанокomпозиционных материалов на основе кремния и полупроводниковых силицидов**

В последнее время внимание исследователей микроэлектроники привлечено к наноразмерным пленочным структурам, которым присущи уникальные физико-химические свойства, существенно отличающиеся от свойств монокристаллических материалов. Изучение теплопроводности и температуропроводности, а также теплоемкости веществ в зависимости от температуры позволяет определить области практического использования новых материалов, обладающих уникальными характеристиками.

Целью данной работы являлось построение физических и математических моделей процессов теплопроводности нанокomпозиционных материалов на основе кремния и полупроводниковых силицидов.

В качестве метода моделирования использовался аппарат молекулярной динамики. В молекулярно-динамических расчетах величину коэффициента теплопроводности можно вычислить следующими способами.

Первый подход заключается в следующем. На противоположных концах нанобразца длиной  $L$  задаются две области шириной  $dL$ , в которых температура поддерживается при помощи термостатов. Температура на концах нанобразца различна ( $T1 \neq T2$ ). Так как в двух областях будет поддерживаться различная температура, энергия, добавляемая к горячей области, должна равняться энергии, вычитаемой с холодной области и, соответственно, пропорционально тепловому потоку перемещаться между ними. В этом способе как альтернативу температурным термостатам некоторые авторы предлагают использовать тепловой поток. К классу неравновесных методов молекулярной динамики также относится так называемый алгоритм Мюллера – Плата (Muller – Plathe). Суть метода заключается в следующем. Атомы между двумя рассматриваемыми слоями обмениваются кинетическими энергиями. Это вызывает температурный градиент между этими рассматриваемыми слоями.

Второй подход использует формализм Грина – Кубо (Green – Kubo), который связывает автокорреляционную функцию теплового потока с коэффициентом теплопроводности. Тепловой поток может быть рассчитан из колебаний потенциальной и кинетической энергии атома и тензора напряжения атома в стационарном уравновешенном моделировании. Это отличие неравновесных методов молекулярной динамики (NEMD), где энергия течет непрерывно между горячими и холодными областями моделирования в образце.

*В. М. Самойлов<sup>1</sup>, А. В. Николаева<sup>1</sup>, Н. Н. Трофимова<sup>1</sup>,  
Г. А. Ерпулева<sup>1</sup>, Е. А. Данилов<sup>1</sup>, В. П. Мельников<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ОАО «НИИГрафит», Москва

<sup>2</sup>Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва

### **Получение водных суспензий малослойных графеновых структур из естественного графита**

В последние годы опубликовано значительное количество работ, направленных на получение суспензий графеновых частиц в различных растворителях. Однако большинство этих работ предусматривает использование терморасширенного или окисленного графита.

В наших исследованиях для получения водных графеновых суспензий использовался естественный графит, подвергнутый газотермической очистке и имеющий зольность менее 0,01 масс.%. Для эксфолиации частиц графита использовали три вида ПАВ, в том числе ПАВ, содержащие ароматические циклы, алифатические ПАВ и алифатические фторсодержащие ПАВ, в концентрации 0,6 мг/мл. Длительность обработки суспензии ультразвуком варьировали от 10 до 360 мин. Полученные водные суспензии «графеновых» наночастиц имели концентрацию от 6 до 30 мг/мл.

Проведены измерения дифференциальных функций распределения размеров частиц. Показано, что с увеличением времени пребывания суспензии в измерительной ячейке лазерного анализатора от 3 до 90 мин. из-за снижения агрегативной устойчивости может наблюдаться появление и рост интенсивности пика, соответствующего появлению и росту концентрации крупных агломератов частиц с размерами порядка 100 мкм. Результаты исследований показали, что максимальной агрегативной устойчивостью обладают суспензии на основе ПАВ, содержащих ароматические циклы, и алифатические ПАВ, содержащие фтор.

---

© Самойлов В. М., Николаева А. В., Трофимова Н. Н., Ерпулева Г. А., Данилов Е. А., Мельников В. П., 2013

Представлены зависимости проводимости и турбидиметрических характеристик суспензий от времени обработки ультразвуком. Полученные суспензии графеновых наночастиц исследованы методом ПЭМ. Показано, что с увеличением времени ультразвуковой обработки снижается размер графеновых наночастиц, при этом выход однослойных графенов повышается. На завершающей стадии обработки ультразвуком наблюдается образование закрученных графеновых структур.

Таким образом, предложенный нами метод позволяет получать седиментационно устойчивые суспензии малослойных графеновых структур с размером частиц от 20 до 1,5 мкм в плоскости слоя. Процесс экологически безопасен и имеет перспективы использования в опытно-промышленном производстве. Данные суспензии пригодны для анализа отдельных частиц и установления их морфологии, а также для использования при получении экспериментальных нанокompозитов.

*Т. В. Самофалова*<sup>1</sup>, *Н. М. Овечкина*<sup>2</sup>, *В. Н. Семенов*<sup>1</sup>, *А. Н. Харин*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет

<sup>2</sup> Воронежская государственная медицинская академия имени Н. Н. Бурденко  
e-mail: TSamofalova@bk.ru

### **Фазовый состав и структура пленок PbS, синтезированных из тиомочевинных комплексов**

Сульфид свинца, являющийся узкозонным полупроводником, является перспективным материалом для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей и солнечных батарей, фотоприемников и фоторезисторов, различных датчиков и детекторов. Поэтому актуальной задачей является синтез пленок сульфида свинца с заданной кристаллической структурой и свойствами. В данной работе проведены исследования кристаллической структуры, фазового состава и морфологии поверхности пленок PbS, осажденных из растворов координационных соединений  $[Pb(N_2H_4CS)_2Cl_2]$  при различных температурах (300–500 °C).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при всех исследуемых температурах осаждения происходит формирование пленок сульфида свинца кубической структуры. При этом с ростом температуры синтеза межплоскостные расстояния в образцах увеличиваются. Образцы PbS, полученные при 500 °C, содержат оксид свинца PbO, что может быть связано с большей склонностью образующегося сульфида к окислению кислородом в про-

цессе осаждения, проводимом в окислительной атмосфере (на воздухе) при более высокой температуре.

Исследования морфологии поверхности образцов методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии показали, что пленки PbS, синтезированные при низких температурах, характеризуются более волнистым рельефом поверхности, по сравнению с пленками, полученным при высоких температурах. С ростом температуры осаждения характерно формирование более гладких тонких слоев с плотной упаковкой зерен. При этом наблюдается уменьшение толщины слоев от 170 нм (при 300 °С) до 60 нм (при 500 °С).

Проведенные исследования показали, что содержание тиомочевины в распыляемом растворе не оказывает влияния на кристаллическую структуру образующегося сульфида свинца. По данным атомно-силовой микроскопии, осаждаемые при этом пленки PbS становятся более плотными с сильнее развитым рельефом.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение от 31.08.2012 № 14.В37.21.0821).

*Н. В. Семакина*

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова  
e-mail: nadezhda\_semakina@mail.ru

### **Организация региональной системы непрерывного образования в сфере наноматериаловедения**

Успешное развитие нанотехнологий в Удмуртской Республике невозможно без систематической и целенаправленной работы в области нанотехнологического образования. Данное направление является важнейшей составляющей целого комплекса мероприятий по повышению качества профессиональной подготовки кадров для nanoиндустрии, а также популяризация знаний в области наносистем, наноматериалов и нанотехнологий, поиску и поддержке, профориентации и мотивации талантливой молодежи в образовательной системе Российской Федерации (Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Российское образование в условиях нанотехнологического вызова. URL: <http://www.nanonewsnet.ru> (дата обращения 10.02.2013)).

В настоящее время на базе кафедры «Химия и химическая технология» ФГБОУ ВПО «ИжГТУ имени М. Т. Калашникова» начата работа по созда-

нию и реализации непрерывной системы образования в сфере наноматериаловедения для эффективной подготовки кадров nanoиндустрии в УР. Предлагается следующая схема подготовки, которая включает:

– довузовскую подготовку школьников в естественно-научной области с учетом современных научных достижений в области нанонауки и нанотехнологий, выработку у учащихся мотиваций к научно-исследовательской деятельности в области нанохимии и наноматериаловедения;

– лицензирование в вузе самостоятельного направления подготовки бакалавров и магистрантов в области наноматериаловедения и нанотехнологии;

– разработку образовательных программ подготовки и переподготовки кадров для nanoиндустрии, включая создание УМК для соответствующего направления подготовки;

– осуществление подготовки кадров в рамках консорциума «вуз – Академия наук (НОЦ) – научно-инновационный центр (НИЦ) предприятия».

В настоящее время работа ведется в трех направлениях:

1. Школьное nanoобразование.

2. Разработка образовательной программы для направления подготовки 020300 «Химия, физика и механика материалов» (квалификация «бакалавр»).

3. Повышение квалификации и профессиональная переподготовка кадров.

*Н. В. Семакина*<sup>1</sup>, *В. В. Белых*<sup>1</sup>, *И. И. Благодатских*<sup>1</sup>, *А. В. Гненный*<sup>2</sup>, *П. Д. Килин*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

<sup>2</sup>МБОУ «Лицей № 41», Ижевск

## **Фрактальный метод оценки структуры пенографита**

Пенографит получают в неравновесных условиях при нагревании и быстром испарении соединений внедрения в графите, например, при смешивании порошка графита с кристаллогидратом нитрата цинка, магния [1] или алюминия [2], взятом в количестве (20–80) масс. от смеси, с последующим вспениванием полученной смеси при 300–400 °С в течение 0,1–15 мин. Насыпная плотность полученного пенографита (0,02–0,256) г/см<sup>3</sup> [1]. Инновационные возможности пенографита расширяются в результате образования аэрогеля из твердых частиц оксида металла, равномерно оседаемого на поверхности макрочастиц графита, аэрогель может быть использован для повышения качества структуры в железоуглеродистых сплавах в качестве графитизатора.

Технологическим параметром производства и оценкой структуры пенографита является коэффициент термовспенивания, за который принимают

отношение плотности исходного графита к плотности полученного пенографита. Применяя фрактальный подход к оценке структуры пенографита, можно выразить коэффициент термовспенивания функцией размера  $r$  и фрактальной размерности  $D$  макрочастиц графита

$$\gamma_0/\bar{\gamma} = (r/r_0)^{3-D},$$

где  $r_0$  и  $\gamma_0$  – средний размер и плотность первичных кристаллитов (наночастиц) графита;  $\bar{\gamma}$  – плотность пенографита;  $r_0 \leq r \leq r_{\max}$  ( $r_{\max}$  – максимальный размер макрочастиц графита).

В структуре пенографита наблюдались фрактальные агрегаты в виде облакоподобных хлопьев размером 1–3 мкм и их объединения. При исходной плотности графита  $\gamma_0 = 2,23$  г/см<sup>3</sup>,  $r_0 = 3$  нм и  $r = 3$  мкм, оценки коэффициента термовспенивания (пористости) и фрактальной размерности макрочастиц пенографита, полученного в работе [1], составляют

$$\gamma_0/\bar{\gamma} = (10-100); D = (2,3-2,7).$$

Оценки фрактальной размерности графитовых включений в литом чугуна зависят от их формы и составляют [3]: для включений пластинчатой формы  $D = 2,2$ ; для включений компактной формы  $D = 2,4$ ; для включений шаровидной формы  $D = 2,9$ .

Полученная связь фрактальной размерности  $D$  (оценка формы макрочастиц графита) и коэффициента термовспенивания (оценка пористости) пенографита отмечает, что с улучшением формы макрочастиц графита коэффициент пористости структуры пенографита снижается.

### Библиографические ссылки

1. Пат. РФ 2057064. Способ получения вспененного графита.
2. *Гненный А. В., Килин П. Д., Семакина Н. В.* Получение вспененного графита // От школьной скамьи – к нанотехнологиям: проблемы и перспективы развития естественно-научного образования на примере МБОУ «Лицей № 41». – Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2012. – С. 44–46.
3. *Белых В. В., Мухаметишина И. Ю., Загребин Л. Д.* Влияние формы и параметров распределения графита на физические свойства чугуна : сб. тез. докл. Пятой Рос. науч.-практ. конф. «Физические свойства металлов и сплавов ФСМСиС-V (16–18 ноября 2009 г., Екатеринбург). – УГПИ–УПИ. – С. 114.

## **Оценка потенциала развития нанообразования в Удмуртской Республике**

В данной работе отражены результаты анализа потенциала развития образования в сфере нанотехнологий в Удмуртской Республике. Настоящее исследование было выполнено в рамках работы по созданию региональной системы непрерывного образования в сфере нанотехнологий.

Анализ потенциала развития нанообразования в Удмуртской Республике проводился методом рейтинговых оценок федеральных округов и субъектов Российской Федерации по десяти показателям, отражающим текущее состояние численности и качества научно-педагогических кадров, инфраструктуры нанообразования и степени государственной поддержки [1, 2].

По результатам рейтингования Удмуртской Республике было присвоено 21-е место среди 83 субъектов Российской Федерации. Выявлено, что регион имеет следующие положительные аспекты в развитии нанообразования: высокая доля государственных расходов на образование в общем объеме расходов консолидированного бюджета региона (28,2 % – 1-е место по Приволжскому федеральному округу и 9-е место среди всех субъектов РФ); сравнительно высокая численность учащихся государственных и муниципальных образовательных учреждений и студентов – потенциальных кадров наноиндустрии; наличие научно-производственных центров, научно-образовательных центров и центров коллективного пользования, обеспечивающих возможность проведения фундаментальных и прикладных исследований в области нанотехнологий.

Тем не менее для Удмуртской Республики актуальна проблема недостаточной численности высококвалифицированного профессорско-преподавательского состава. Количество преподавателей с ученой степенью, приходится на 1 студента государственных вузов, составляет 0,045 человек (12-е место по Приволжскому федеральному округу и 69-е место среди всех субъектов РФ). Установлено также, что в регионе наблюдается дефицит научно-производственных предприятий, в частности предприятий, осуществляющих разработку и поставку специального оборудования для нанотехнологий.

### **Библиографические ссылки**

1. Российский статистический ежегодник : стат.сб. – М. : Росстат, 2011. – 795 с.
2. Национальная нанотехнологическая сеть. – URL: [www.rusnanonet.ru](http://www.rusnanonet.ru)

## **Статистико-экономический анализ финансирования нанотехнологий в Российской Федерации**

В связи с необходимостью перехода российской экономики на инновационный социально ориентированный тип развития вопрос финансирования нанотехнологии – наиболее перспективного направления науки и ключевой технологии XXI века – становится весьма актуальным.

В данной работе проводился анализ финансирования нанотехнологий в Российской Федерации за период с 2008 по 2011 г. Методика проведения анализа включала два этапа. Первый этап состоял в исследовании расходов на нанотехнологии методами горизонтального, вертикального, трендового, индексного и факторного анализа с целью выявления особенностей российской модели финансирования нанотехнологий. На втором этапе проводилась оценка эффективности расходов на нанотехнологии посредством анализа следующих показателей: доля патентов на изобретения и полезные модели по нанотехнологиям, выданных в Российской Федерации, в общем числе выданных патентов по нанотехнологиям (в РФ и в мире); доля организаций, выполнявших исследования и разработки, связанные с нанотехнологиями, в общем числе организаций, выполнявших исследования и разработки; доля исследователей, выполнявших исследования и разработки, связанные с нанотехнологиями, в общем количестве исследователей в РФ; доля товаров и услуг собственного производства, связанных с нанотехнологиями, в общем объеме отгруженной продукции обрабатывающих производств.

Результаты исследования показали, что в анализируемый период произошел существенный сдвиг в структуре источников финансирования нанотехнологий: если в 2008 г. доля государственных расходов на нанотехнологии составляла 94,73 % и частного сектора 5,27 %, то в 2011 г. – 49,47 и 50,53 % соответственно. Средний темп прироста инвестиций в нанотехнологии из частного сектора был почти в 7 раз выше среднего темпа прироста государственных инвестиций, что связано с активизацией деятельности ОАО «Роснано» по привлечению инвестиций в нанотехнологические проекты со стороны частных соинвесторов и заявителей.

Сделан вывод о том, что эффективность расходов на нанотехнологии в Российской Федерации в период с 2008 по 2011 г. была ниже среднемирового уровня. Однако установлено, что анализируемые показатели эффективности расходов на нанотехнологии, за исключением доли патентов на изобретения и полезные модели по нанотехнологиям, выданных в Российской

Федерации, в общем числе выданных патентов по нанотехнологиям имели положительную динамику. Так, например, доля организаций, выполнявших исследования и разработки, связанные с нанотехнологиями, в общем числе организаций, выполнявших исследования и разработки, увеличилась с 12,63 % в 2008 г. до 13,17 % в 2011 г.; доля товаров и услуг собственного производства, связанных с нанотехнологиями, в общем объеме отгруженной продукции обрабатывающих производств возросла с 0,12 до 0,68 %.

*Н. И. Сидняев*

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана

### **Метод аппроксимирующего гамильтониана при определении термодинамического потенциала наноматериалов**

В работе излагается метод аппроксимирующего гамильтониана, который для некоторых классов наноматериалов позволяет получить точное в смысле определения их термодинамических свойств решение; выдвигается гипотеза о применимости данного метода в теории самосборки наноматериалов. Число точно решаемых моделей структурирования наноматериалов невелико, однако именно эти модели представляют особый интерес, поскольку они служат ориентиром при исследовании термодинамических свойств различных наносистем приближенными методами.

Предложен метод, который для некоторого класса моделей позволяет получить точное в смысле определения их термодинамических свойств решение, а также описание этих классов. Получен аппроксимирующий гамильтониан с целью использования в теории самосборки наноэлементов (Сидняев Н. И. Теория фазовых переходов и статистические явления механики наноструктурированных веществ // Вестник МГТУ. Спец. выпуск «Наноинженерия». Приборостроение. 2010. С. 9–22).

В работе систему, состоящую из  $N$  наночастиц, заполняющих ограниченную область  $V$  при фиксированном значении температуры  $T$  пространства  $R^3$  при большом  $N$  и большой (сравнительно с размерами молекул) области  $V$ , заменяют системой из бесконечного числа тех же молекул, заполняющих все пространство, так что при этом свойства и характеристики конечной системы (характер динамики, свойства равновесных состояний и т. д.) асимптотически (по  $N$  и по  $V$ ) близки к аналогичным свойствам и характеристикам предельной наносистемы. В работе ввиду сложности вопроса автор ограничивается рассмотрением асимптотической близости удельных термодинами-

ческих потенциалов, соответствующих исходному гамильтониану  $H$  характеристической функции механической системы, выраженной через канонические переменные, и аппроксимирующим гамильтонианом. На основании того, что в термодинамическом пределе эти функции совпадают для всех значений термодинамических параметров, можно заключить, что указанные гамильтонианы порождают одинаковую термодинамику, т. е. что они термодинамически эквивалентны. Таким образом, интересуясь только термодинамическим потенциалом системы, при вычислениях можно пользоваться не самим  $H$ , а его линеаризованной формой.

*О. В. Силина, С. С. Югай, А. И. Спирин*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
e-mail: mto@pstu.ru

### **Влияние диспергирования зерна аустенита на азотируемость низкоуглеродистой мартенситной стали**

Одним из способов интенсификации процесса азотирования является измельчение аустенитного зерна. Наиболее перспективным способом реализации данного механизма ускорения насыщения является предварительная термоциклическая обработка стали (ТЦО). Также представляет интерес структура мартенсита, сохраняющаяся при длительной выдержке и ускоряющая процесс азотирования. Для исследования была выбрана теплостойкая НМС 10Х3ГНМФТ, которую целесообразно азотировать в закаленном состоянии, что исключает предварительную термическую обработку и сопутствующие ей дополнительные термические операции.

Газовое азотирование проводили при температуре 560 °С 30 ч в среде аммиака (30 %), разбавленного азотом (70 %) на стали 10Х3ГНМФТ с различным размером зерна (27; 10; 5; 1 мкм).

#### **Химический состав стали 10Х3ГНМФТ, % по массе**

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Al
10Х3ГНМФТ	0,11	1,37	0,20	3,21	1,28	0,38	0,46	0,05	—

В работе показано, что оптимальным режимом диспергирования является 5 циклов ТЦО при температуре 950 °С. В результате такой термообработки формируется структура «блочного мартенсита» со средним размером зерна 1 мкм, которая при выдержке под азотирование не претерпевает изменений.

Ожидалось, что измельчение зерна позволит ускорить процесс азотирования. Но, как показали исследования, глубина диффузионного слоя на стали с маргенситной структурой не зависит от размера зерна. Так как диффузия азота в НМС идет преимущественно по дислокационным трубкам в объеме зерна, а не по границам. Также, в данной стали находится большое количество нитридообразующих легирующих элементов, которые, образуя нитриды, тормозят продвижение азота вглубь металла, увеличивая при этом подповерхностную твердость диспергированных НМС.

*I. D. Sorokina, T. T. Zinkicheva, R. R. Nazmutdinov, A. F. Dresvyannikov*  
Kazan National Research Technological University, K. Marx Str. 68, Kazan,  
e-mail: sd\_irena@mail.ru

### **Heteronuclear Fe(III) and Al(III) containing compounds**

Now, there has been steadily growing interest in chemistry of polynuclear, heteroligand, and heteronuclear coordination structures formed in the system of metal hydroxo- and oxocompounds in aqueous solutions containing two or more components. The systems based on iron and aluminum oxocompounds attract research interest, because they can be used as coagulants in water decoloration and as a catalyst precursor. As known, presence of aluminum(III) stabilizes the necessary Fe(II)-Fe(III) concentration ratio in the system. For example, systems with the above mentioned ratio are used for preparing ironing electrolytes in electroplating.

The aim of this work is to investigate the polynuclear, and heteronuclear coordination compounds formed in the Fe(II), Fe(III), Al(III),  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$  systems, to determine their structure and optimal routes of synthesis.

The quantum chemical calculations were performed at the DFT level with the hybrid exchange-correlation functional B3LYP as implemented in the Gaussian 03 program suite. The valence orbitals of the Fe and Al atoms were described on a basis set of double- $\xi$  (DZ) quality, while the effect of inner electrons was included in the effective core potential (ECP). The standard basis set D95V was used to describe the electrons in the Cl, O, and H atoms. The open shell systems were treated in terms of unrestricted formalism. The geometry of species was fully optimized without symmetry restrictions.

The formation of the polyheteronuclear structures takes place at the redox processes with subsequent aging. The interaction with molecular oxygen results in the oxidation of Fe(II) up to Fe(III) again. Further we will focus on the thorough examination of the  $[\text{Fe}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{15}]\text{Cl}_3$  specie, whereas  $[\text{FeAl}_2(\text{OH})_5]\text{Cl}_3$  was theoretically investigated previously (Sorokina I. D., Dresvyannikov A. F., Nazmutdi-

nov R. R., Zinkicheva T. T., Petrova E. V. Quantum chemical study of polyheteronuclear iron-aluminium aquahydroxocomplexes, Vestn. Kaz. Tekhnol. Univ. No. 14. P. 47–24). Test calculations showed that cyclic forms are more favourable than linear ones. It was found also that the highest possible spin state ( $s = 11$ ) of the systems were the most favourable. We calculated model IR-spectra for all forms of the complex under investigation. The general behaviour of model spectra is in good agreement with experimental data. Frequencies of 2900–3900  $\text{cm}^{-1}$  region for all structures are responsible for valence vibrations of OH-groups along O-H bond, whereas within 900–1300  $\text{cm}^{-1}$  deformation vibrations of O-H bond are presented.

*Н. А. Соскова<sup>1</sup>, С. В. Райков<sup>1</sup>, Т. Ю. Кобзарева<sup>1</sup>, Е. С. Ващук<sup>1</sup>,  
Е. А. Будовских<sup>1</sup>, Ю. Ф. Иванов<sup>2</sup>, В. Е. Громов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

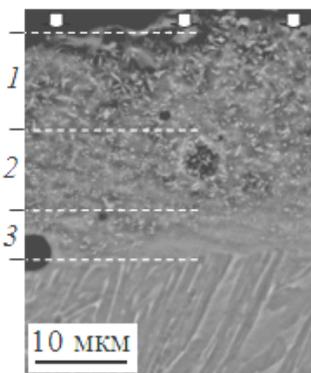
### **Структура поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком оксида циркония**

Одним из новых методов упрочнения поверхности металлов и сплавов является электровзрывное легирование (ЭВЛ), заключающееся в модификации структуры и свойств металлов и сплавов путем формирования при электрическом взрыве проводников многофазной плазменной струи, оплавления ею упрочняемой поверхности и насыщении расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой. Целью данной работы является изучение поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком оксида циркония.

Методом сканирующей электронной микроскопии показали, что при обработке формируется слоистая структура, включающая поверхностный, промежуточный и переходный слои, толщиной 10, 9 и 5 мкм соответственно. Общая толщина зоны легирования достигает 24 мкм. Легирующие элементы в объеме зоны легирования распределяются неоднородно, что свидетельствует о незавершенности перемешивания расплава после внесения в него частиц углеграфитовых волокон и оксида циркония и обусловлено импульсным характером ЭВЛ.

---

© Соскова Н. А., Райков С. В., Кобзарева Т. Ю., Ващук Е. С., Будовских Е. А., Иванов Ю. Ф., Громов В. Е., 2013



Структура поперечного сечения образца сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком оксида циркония: 1 – поверхностный, 2 – промежуточный, 3 – переходный слой (стрелками указана поверхность электровзрывного легирования)

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а, № 11-02-12091-офи-м-2011) и госзадания Минобрнауки №2.4807.2011.

*А. Г. Сырков, Е. А. Назарова, Н. С. Пщелко, А. С. Симаков*  
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

### **Нелинейность трибохимических свойств гетерогенных систем, наполненных поверхностно-модифицированными металлами**

Изучение нелинейности свойств поверхностно-наноструктурированных металлов и материалов на их основе представляет значительный теоретический и практический интерес. Это важно для объяснения синергетических эффектов в рассматриваемых системах и развития прогностических методов в наноиндустрии.

Сравним экспериментальные зависимости вида  $p.c. = \Phi(a)$ ,  $D = f(a)$  и  $D = F(p.c.)$  из работы [1] и основные тенденции усиления нелинейности свойств для серии металлов (Ni, Al, Cu), поверхностно-модифицированных в парах катионных ПАВ. Здесь как  $D$  обозначен интегральный показатель трения в трибосистеме с металлосодержащей смазкой,  $a$  – величина адсорбции паров воды на металле (характеризует гидрофильность поверхности),  $p.c.$  – реакционная способность металла при окислении. Концентрация наполнителя  $\leq 1\%$ .

Расчет коэффициента линейной корреляции  $|R_{\text{лин}}|$  по методу наименьших квадратов с помощью Excel для значений р.с. и  $a$  показывает следующее.  $|R_{\text{лин}}|$  в зависимости от вида исходного металла уменьшается в ряду Ni, Cu, Al (см. табл.). Следовательно, в ряду Ni, Cu, Al происходит усиление нелинейных эффектов в зависимости реакционной способности поверхностно-модифицированных металлов от их гидрофильности.

**Усиление (→) нелинейности в зависимостях р.с. от  $a$  для порошка-наполнителя на основе разных металлов ( $|R_{\text{лин}}|$  – коэффициент линейной корреляции)**

Вид металла	Вид аппроксимирующего уравнения р.с. = $\Phi(a)$	$ R_{\text{лин}} $	Средняя $S_{\text{уд}}$ образцов, м <sup>2</sup> /г
Ni	р.с. = $-0,039 + 8,748x + 0,041 \cdot \exp(-(400(x - 0,019))^2)$	0,750	$0,50 \pm 0,04$
Cu	р.с. = $-0,15 + 68,82x^2 + 0,022 \cdot \exp(-(980(x - 0,026))^2)$	0,614	$0,34 \pm 0,02$
Al	р.с. = $-500x^2 - 1,74 \frac{\ln(x)}{x} + 17,6 \cdot \exp(-(200(x - 0,16))^2)$	0,147	$2,62 \pm 0,10$

Нелинейность взаимосвязей  $D = f(a)$  и  $D = F(\text{р.с.})$  возрастает в ряду Al, Cu, Ni [2]. Разнонаправленность рядов усиления нелинейных эффектов для зависимостей р.с. =  $\Phi(a)$  и  $D = f(a)$ ,  $D = F(\text{р.с.})$  связана, вероятно, с превалированием влияния кривизны твердой поверхности на реакционную способность и, соответственно, влияния стабильности системы (адгезии компонентов) на антифрикционные свойства.

**Библиографические ссылки**

1. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 150–154.
2. Назарова Е.А., Сырков А. Г., Тарабан В. В., Ремзова Е. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 4. – С. 448–452.

А. В. Сюгаев<sup>1</sup>, Н. В. Лялина<sup>1</sup>, С. Ф. Ломаева<sup>1</sup>, С. М. Решетников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск

### **Влияние субмикроструктурного состояния на электрохимические свойства меди**

Нанокристаллические и субмикроструктурные металлические материалы обладают рядом уникальных свойств. Повышенные прочностные свойства наряду с сохранением пластичности этих материалов дают им неоспоримое преимущество перед обычными крупнозернистыми материалами. В данной работе исследовались образцы меди после обработки методом равноканального углового прессования, которое позволяет сформировать субмикроструктурное состояние с повышенной долей таких дефектов, как границы зерен. Рассмотрено влияние повышенной доли дефектов на коррозионно-электрохимические свойства меди в нейтральных и слабощелочных боратных растворах, в том числе в присутствии хлорид-ионов.

Установлено, что во всех исследованных средах субмикроструктурная медь характеризуется более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с крупнокристаллической медью. Повышение коррозионной стойкости обусловлено формированием пассивной пленки с повышенными защитными свойствами. Особенностью пассивной пленки на субмикроструктурной поверхности является пониженная шероховатость и более высокое содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Данный результат можно объяснить тем, что дефекты кристаллического строения являются активными центрами роста оксидной пленки, что способствует пассивации меди.

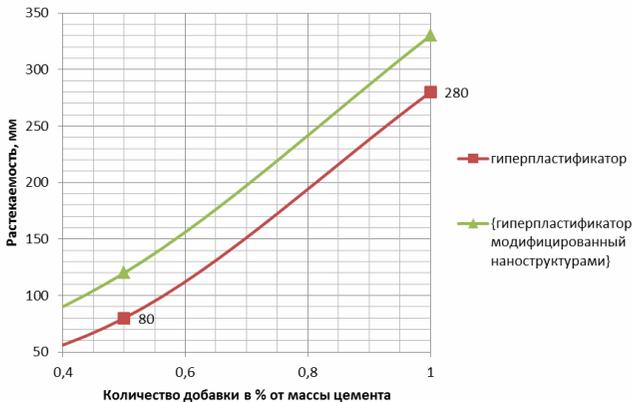
Пассивная пленка на субмикроструктурной меди более устойчива к разрушающему действию хлорид-ионов. Например, в боратном растворе с  $\text{pH} = 9,0$  с добавкой  $0,08 \text{ M NaCl}$  крупнокристаллическая медь полностью депассивируется, в то время как субмикроструктурная медь остается в устойчивом пассивном состоянии и не подвергается даже локальной активации. В этом случае стойкость к анодному окислению субмикроструктурной меди в 40 раз выше, чем у крупнокристаллической меди.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-М-23-2043).

## Высокоэффективные суперпластификаторы с наноструктурами для цементных вяжущих

В последние годы в строительной индустрии при изготовлении цементных бетонов нового поколения все большее применение находят высокоэффективные суперпластификаторы на основе полиакрилатов и поликарбоксилатов – гиперпластификаторы. Оказывая большую разжижающую способность на бетонные смеси, чем полиметиленафталинсульфонаты и полиметиленмеламинсульфонаты, меньший замедляющий эффект на твердение минеральных вяжущих, они позволяют решать широкий спектр задач при получении высокоэффективной строительной продукции на основе цемента с заданными эксплуатационными свойствами.

Еще больший водоредуцирующий эффект от их применения можно достичь при комплексном введении с углеродными металлсодержащими наноструктурами, производства НИЦ ОАО «ИЭМЗ «Купол» [1, 2]. Результатами исследований установлено, что предварительная модификация наноструктурами ряда гиперпластификаторов может до 30 % повысить их водоредуцирующую способность, на 20–40 % увеличить разжижающую способность цементных сырьевых смесей.



Зависимость подвижности цементных композиций по вискозиметру типа Суттарда от содержания суперпластифицирующей добавки (при  $V/C = \text{const}$ )

### Библиографические ссылки

1. Пат. 2423317 Россия. Тонкодисперсная водная суспензия углеродных наноструктур и способ ее изготовления (варианты) / В. И. Кодолов, Ю. М. Васильченко, Л. Ф. Ахметшина, Д. А. Шкляева, В. В. Тринеева, Е. Г. Волкова, О. А. Ковязина ; Заявлено 10.08.2009, Опубликовано 10.07.2011. Бюл. № 19.

2. Влияние углеродных металлсодержащих наноструктур на прочностные свойства бетонных композитов / Л. Ф. Ахметшина, В. И. Кодолов, И. П. Терешкин и др. // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – № 6. – С. 35–46.

*В. В. Тринеева*

Институт механики УрО РАН, Ижевск

### **Получение металл/углеродных нанокомпозитов и исследование их структурных особенностей**

Каждая частица металл/углеродного нанокомпозита, как и любого твердого тела, согласно остовой теории, предложенной академиком Алесковским В. Б., представляет собой надмолекулу. Направленное изменение надмолекулярных структур, достигаемое температурными, механическими и другими воздействиями существенно влияет на комплекс их свойств. Поэтому при изменении условий проведения процесса можно получить изомерный ряд металл/углеродных нанокомпозитов, отличающихся морфологией при одинаковом составе, гомологический ряд при возрастании размера частиц, генеалогический ряд металл/углеродных нанокомпозитов с заданным химическим составом, размером и морфологией для различного назначения. Пример таких зависимостей приведен в таблице. Исходными веществами были оксид меди и поливиниловый спирт (ПВС).

Металл/углеродные нанокомпозиты представляют собой наночастицы металла, стабилизированные в углеродных нанопленочных структурах. В свою очередь нанопленочные структуры образованы углеродными аморфными нановолокнами, ассоциированными с металлсодержащей фазой (отсюда и название – «нанокомпозит»). Вследствие стабилизации и ассоциации наночастиц металла с углеродной фазой химически активные частицы металла стабильны на воздухе и при нагреве, так как образуется прочный комплекс наночастиц металла с матрицей углеродного материала.

Разработанный способ получения металл/углеродных нанокомпозитов основан на принципах механохимии и химии в нанореакторах.

Образование металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов происходит за счет каталитических реакций дегидратации и дегидрирования, со-

проводяемых одновременным восстановлением ионов металла до низших степеней окисления или до металла. В этих условиях при относительно низких температурах происходит восстановление металла и образование на его кластерах защитных углеродных или углеродполимерных оболочек.

### Пример изомерного ряда медь/углеродного нанокompозита

Название композита	Температурные режимы получения $T_{max}$ , °C	Морфология композита	Размер частиц металлсодержащей фазы, нм
Cu/C 1	420° C	Преимущественно композит содержит металлсодержащие частицы правильной формы: куб, додекаэдр и др. Углеродная матрица состоит из углеродных нанопленочных структур	min = 7 нм, max = 70 нм, средний размер частиц = 28 нм
Cu/C 2	390° C	Преимущественно композит содержит металлсодержащие частицы, близкие к сферической. Углеродная матрица состоит из углеродных нанопленочных структур	min = 6 нм, max = 65 нм, средний размер частиц = 25 нм

Изменяя условия проведения процесса, можно синтезировать широкий круг металл/углеродных нанокompозитов, различающихся по составу, размеру и морфологии. Таким образом, открывается перспектива регулирования структуры нанокompозита для расширения функций его применения. Управляя размерами и формой наноструктур путем изменения металлсодержащей фазы в нанореакторах полимерной фазы, можно в определенных рамках придавать материалам совершенно новые, выгодные для практического применения свойства, резко отличающиеся от обычных материалов.

*В. Н. Трофимов, Т. В. Кузнецова*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

### **Волочение сплошных профилей некруглого поперечного сечения для производства низкотемпературных сверхпроводников**

Длинномерные профили правильного многогранного и прямоугольного сечения поперечного сечения из цветных металлов и сплавов используются для производства низкотемпературных сверхпроводников, в которых эффект сверхпроводимости обусловлен эффектом пиннинга линий магнитного поля

на дефектах структуры, являющихся объектами наноуровня. Получение структуры с требуемой плотностью таких дефектов достигается либо пластической деформацией с большими степенями деформации с последующим отжигом для образования  $\alpha$ -Ti, либо пластической деформацией с диффузионным отжигом для получения структуры Nb<sub>3</sub>Sn. В обоих случаях в процессе пластической деформации необходимо минимизировать образование дефектов микроуровня – микротрещин. Так как для изготовления таких профилей используют технологический процесс многократного волочения, то для прогнозирования уровня поврежденности структуры микродефектами можно использовать модели накопления поврежденности при пластической деформации, например модель Колмогорова В. Л. Использование данных моделей предусматривает наличие информации о напряженно-деформированном состоянии заготовок в процессе пластической деформации.

Основным параметром процесса волочения является напряжение волочения. В практических расчетах удобно использовать аналитические выражения, позволяющие оперативно оценивать влияние технологических параметров на величину напряжения волочения и на процесс накопления поврежденности металла. Однако формулы для расчета напряжения волочения не позволяют определить область оптимальных углов канала волочильного инструмента, обеспечивающих наилучшие энергосиловые параметры процесса волочения и, соответственно, минимальной скорости накопления микродефектов.

С использованием модели идеального пластического материала получены соотношения, позволяющие вычислить напряжение волочения для сплошных профилей некруглого поперечного сечения. Расчеты показывают, что с уменьшением числа граней правильных многогранных профилей и увеличением отношения длины граней прямоугольного профиля напряжение волочения увеличивается.

Полученные формулы позволяют определить оптимальные значения угла канала волочильного инструмента и степени деформации.

## **Применение наноалмазов для получения композиционных гальванических покрытий на основе меди**

Создание композиционных гальванических покрытий является одним из наиболее перспективных направлений развития современной гальванотехники. Высокой эффективностью применений характеризуются композиционные покрытия с различными добавками дисперсных частиц, в том числе наноалмазов детонационного синтеза.

В настоящей работе представлены результаты исследований ряда физико-механических свойств композиционных гальванических медь-алмазных покрытий в сравнении со свойствами стандартных медных покрытий. Для электроосаждения покрытий использовали наноалмазы двух видов: наноалмазы промышленных партий (ТУ 3974-001-10172699-94, производство МНТП «Супертех», г. Красноярск) и модифицированные наноалмазы, предварительно обработанные в растворе модифицирующего соединения (хлорид меди (II)) по разработанной нами технологии. Композиционные покрытия получали в простых сернокислых электролитах в присутствии наноалмазов с концентрацией 13 г/л. Содержание наноалмазов в покрытиях не превышало 0,1 мас. %.

По микрофотографиям полученных покрытий (РЭМ «НИТАСНИ ТМ-1000») видно практическое отсутствие изменения микроструктуры покрытий с немодифицированными наноалмазами по сравнению с медными покрытиями. При введении модифицированных наноалмазов в электролит меднения формируется крупнокристаллическая структура осадков. В целом это соответствует приведенным в литературе данным о микроструктуре электрохимических медных покрытий с наноалмазами. Оценка микротвердости образцов покрытий с наноалмазами (ПМТ-3 по ГОСТ 9450-76) показала отсутствие значимого изменения их микротвердости по сравнению с микротвердостью покрытий, полученных из электролита без добавок. Определение электрофизических характеристик покрытий показало, что введение немодифицированных наноалмазов в электролит приводит к некоторому снижению удельного электрического сопротивления медных покрытий, что объясняется снижением их пористости. Покрытия с модифицированными наноалмазами получают безпористыми, что также актуально для ряда применений медных покрытий.

Таким образом, выбор того или иного вида медного покрытия с наноалмазами зависит от области его применения, условий эксплуатации.

Ф. Ф. Чаусов<sup>1</sup>, Н. В. Сомов<sup>2</sup>, Е. А. Наймушина<sup>1</sup>, И. Н. Шабанова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Удмуртский государственный университет, Ижевск

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет

<sup>3</sup> Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

### Синтез и структура тетранатрия нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тридекагидрата $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Ингибиторы коррозии и солеотложений на основе комплексов органофосфоновых кислот с *d*-металлами, преимущественно цинком, получили достаточно широкое распространение. Однако большую трудность представляет получение на основе указанных ингредиентов комплексов с заранее заданной структурой, что необходимо для достижения воспроизводимости свойств, в первую очередь необходимой противокоррозионной эффективности. Это обусловлено тем, что органофосфоновые кислоты, как и другие кислородные соединения фосфора, проявляют склонность к образованию пространственных полимерных структур. Поэтому известные товарные продукты содержат частицы ингибитора с непостоянным строением [1] и проявляют непостоянные ингибирующие свойства.

В известных продуктах [2–5] ионы цинка координированы атомами кислорода в вершинах искаженного октаэдра, а атомы азота не принимают участия в координации иона цинка. Этим ингибиторам присущи отдельные недостатки. Они склонны к образованию полимерных структур, вследствие чего их растворение в воде затруднено: для приготовления водного раствора требуется горячая вода и интенсивное перемешивание. Также известные ингибиторы имеют недостаточно высокую термодинамическую стабильность: они начинают распадаться уже при температуре около 200 °С, что недостаточно для применения в паровых котлах, что объясняется недостаточной прочностью координационных связей цинка.

Авторами синтезирован, выделен и исследован тетранатрия нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тридекагидрат с хелатной структурой. Для того, чтобы избежать взаимодействия молекул органополифосфоновой кислоты между собой и образования полимерной сетки, синтез был выполнен в водно-электролитной матрице, изолирующей координационные комплексы друг от друга. Монокристаллы получены при медленном охлаждении водного раствора, предварительно насыщенного при 40–45 °С. Монокристаллический образец был обкатан в шарик со средним радиусом 0,16 мм.

Рентгеноструктурный эксперимент был выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором Sapphire III при комнатной температуре с использованием MoK $\alpha$ -излучения. Первичный фрагмент структуры найден прямым методом. Положения остальных атомов, в том числе и водородных, выявлены в разностном синтезе электронной плотности. Структура уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном для атомов водорода. Результаты рентгеноструктурного исследования депонированы в Кембриджский банк структурных данных, CCDC № 919565.

На рис. 1 приведен фрагмент кристаллической структуры Na<sub>4</sub>[N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn]·13H<sub>2</sub>O в координационных полиэдрах, а на рис. 2 – структура комплексного аниона [N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn]<sup>4-</sup>. Атом азота депротонирован и участвует в образовании донорно-акцепторной связи с атомом Zn, который координирован в конфигурации искаженной тригональной бипирамиды. Атомы N1, Zn1, O4, P2 пятичленного хелатного цикла расположены в одной плоскости. Пятый атом пятичленного цикла C2 «выламывается» из указанной плоскости. Компланарность может быть обусловлена образованием общей связывающей электронной подсистемы атомов N–Zn–O–P. Вопросы, относящиеся к электронным состояниям в валентной системе хелатных циклов, требуют дополнительного исследования методами, чувствительными к электронно-энергетической структуре атомов.

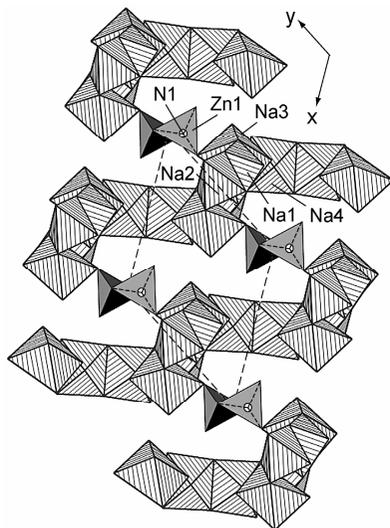


Рис. 1. Структура Na<sub>4</sub>[N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Zn]·13H<sub>2</sub>O в координационных полиэдрах цинка (серые) и натрия (штрихованные)

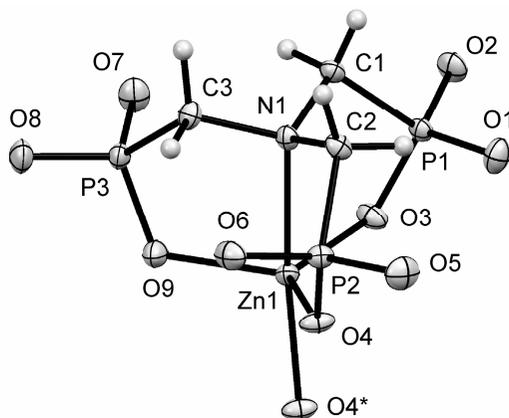


Рис. 2. Структура комплексного аниона  $[N(CH_2PO_3)_3Zn]^{4-}$

Описанная структура подтверждается также молекулярно-колебательным спектром полученного соединения, измеренным при помощи микроспектрометра комбинационного рассеяния «Centaur U HR» с использованием лазерного возбуждения с длиной волны 532 нм. Характерные спектральные полосы и их отнесение приведены в табл. 1. Хорошее соответствие экспериментальных частот колебаний теоретическим значениям, полученным расчетом на ЭВМ при помощи программы NureChem 8.0.7, свидетельствует о соответствии структуры комплекса.

Таблица 1. Молекулярно-колебательный спектр полученного соединения

Частота, см <sup>-1</sup>		Отнесение
Измерение	Расчет	
100...300	100...300	Твист-колебания внешней координационной сферы
334...400	307...418	δ-колебания O–P–O
478	465	δ-колебания Zn–O–P
571	500...590	δ-колебания (Zn)O–P–O
620...700	620...700	Колебания внешней координационной сферы
761	720...778	δ-колебания N–C–P
846	824	Колебания внешней координационной сферы
878	882...895	δ-колебания Zn–O–P
918	920	Колебания внешней координационной сферы
1003	999...1002	Симметричные твист-колебания циклов Zn–N–C–P–O(Zn)
1080...1160	1080...1160	Комбинационные моды внешней координационной сферы и циклов Zn–N–C–P–O(Zn)
1184	1176	Твист-колебания цикла Zn–O–Zn–O(Zn)

Частота, см <sup>-1</sup>		Отнесение
Измерение	Расчет	
1243	1230...1235	$\nu$ -колебания (O <sub>3</sub> )Zn–N(C <sub>3</sub> )
1399	1393	Плоские колебания цикла Zn–O–Zn–O(Zn)
1435	1427...1428	Антисимметричные твист-колебания циклов Zn–N–C–P–O(Zn)
2824	2802...2830	H <sub>2</sub> O...Na(O–P)
2827...2988	2911...3022	H <sub>2</sub> O...Na( <i>n</i> H <sub>2</sub> O)
3200...3500	3200...3500	H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O

Таблица 2. Сравнение эффективности известного и полученного ингибитора

Используемый ингибитор	Степень защиты от коррозии, %	Эффективность ингибирования солеотложений, %
«Эктоскейл-450-2»	91	97
Полученный продукт	93	99

### Библиографические ссылки

1. Дятлова Н. М., Тёмкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Demadis K. D., Mantzaridis C., Raptis R. G., Mezei G. Metal-Organotetraphosphonate Inorganic-Organic Hybrids: Crystal Structure and Anticorrosion Effects of Zinc Hexamethylenediaminetetrakis(methylenephosphonate) on Carbon Steels // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44. – No. 13. – P. 4469–4471.
3. Demadis K. D., Barouda E., Zhao H., Raptis R. G. Structural architectures of charge-assisted, hydrogen-bonded, 2D-layered amine-tetraphosphonate and zinc-tetraphosphonate ionic materials // Polyhedron. – 2009. – No. 28. – P. 3361–3367.
4. Demadis K. D., Katarachia S. D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorganic Chemistry Communications. – 2005. – No. 8. – P. 254–258.
5. Пат. РФ № 2115631. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии / Ковальчук А. П., Иванова Н. А. – МПК С 02 F 5/14, опубл. 20.07.1998.

*Ф. Ф. Чаусов, Д. С. Игнатов*  
Удмуртский государственный университет

### **Некоторые особенности характеристики и защиты объектов патентных прав, относящихся к нанотехнологиям**

Ни одна отрасль науки и техники не может эффективно развиваться без защиты исключительных прав на результаты интеллектуальной деятельности. Вместе с тем у многих специалистов, как в области нанотехнологий, так и в области права, патентная защита исключительных прав на объекты интеллектуальной собственности, относящиеся к нанотехнологиям, вызывает вопросы и разногласия, а подчас и ошибки. Часто также приходится встречать мнение о необходимости внесения изменений в действующее законодательство, регулирующее правовой режим в области новейших направлений науки и техники.

Действующее законодательство, безусловно, предоставляет возможность правовой охраны нанотехнологий в качестве объектов патентного права. Об этом свидетельствует как анализ конструкции ст. 1350–1352 ГК РФ и их надлежащее толкование, так и включение в МПК, начиная с 7-й редакции, класса В82 «Нанотехнология». Однако ни в ГК, ни в действующих Административных регламентах Роспатента нет указаний на специфические особенности этого класса объектов ИС, а Руководство по экспертизе заявок на изобретения ограничивается примерным перечнем технических решений, связанных с нанотехнологиями.

В этих условиях актуален вопрос о том, какими признаками следует характеризовать объект патентного права, относящийся к нанотехнологиям. Систематический анализ признаков, характеризующих технические решения, относящиеся к продуктам и способам в области нанотехнологии, позволяет выявить основные группы признаков и их взаимную подчиненность.

Современные методы физических и физико-химических исследований позволяют доказать или опровергнуть наличие любого из вышеперечисленных признаков в конкретном объекте техники, в котором предполагается использование запатентованного изобретения. Правильный выбор метода и процессуальное оформление назначения и проведения экспертизы имеют большое значение для установления юридического факта использования запатентованного изобретения в объекте техники.

### **Перспективы использования нанотехнологий в условиях завода зеленых растений**

В рамках соглашения, заключенного между компанией ESPEC (Япония), ФГБОУ ВПО «Челябинская государственная агроинженерная академия» и ООО «Грин-Плант» (Россия), проводятся исследования, связанные с выращиванием овощей в условиях завода зеленых растений. Понятие «завод зеленых растений» (ЗЗР), утвержденное Ученым советом биоэкологической инженерии Японии, означает «систему круглогодичного выращивания растений с использованием методов экологического контроля, автоматизации и высоких технологий» [1]. Сотрудниками ФГБОУ ВПО ЧГАА в течение десяти месяцев проводилась апробация технологий, разработанных японскими специалистами. На малогабаритной установке методом глубоководной гидропоники [2] осуществлялось выращивание салата сортов «Boston», «Leatuse» и «Midogu». Полный цикл выращивания составляет 40 дней и состоит из двух технологических этапов: основного и подготовительного. Подготовительный этап включает посев, проращивание семян и выращивание проростков. Основной этап начинается с размещения проростков на вегетационной поверхности и заканчивается сбором урожая. Выращивание салата проводилось в обычной учебной аудитории, не оснащенной системой автоматического поддержания требуемых параметров микроклимата. В период вегетации температура изменялась в пределах 18...25 °С, относительная влажность – 20...40 %. Естественное освещение отсутствовало. Искусственное облучение растений осуществлялось в течение 12 часов с помощью специальных люминесцентных ламп, предусмотренных в установке. Принудительная вентиляция помещения производилась ежедневно в течение 3...5 часов. Контроль температуры, относительной влажности и освещенности осуществлялся с помощью приборов, предоставленных компанией ESPEC.

Для повышения эффективности функционирования технологии ЗЗР разработана установка для обеззараживания питательного раствора, которая включает фильтр, содержащий наночастицы серебра [3]. При проведении исследований по апробации установки предполагается использование разработок концерна «Наноиндустрия».

#### **Библиографические ссылки**

1. [www.ESPEC.ru](http://www.ESPEC.ru)

2. *Осинов Г. С.* Овощеводство защищенного грунта. – М. : ПРИНТ, 2010.  
3. Патент РФ № 99975.

*И. Н. Шабанова*<sup>1,2</sup>, *В. И. Кодолов*<sup>3</sup>, *Н. С. Терехова*<sup>1</sup>, *Г. В. Сапожников*<sup>1,2</sup>  
*Я. А. Полетов*<sup>3</sup>, *Ю. В. Першин*<sup>3</sup>, *В. И. Рябова*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, e-mail: xps@fti.udm.ru

<sup>2</sup> Удмуртский государственный университет, Ижевск

<sup>3</sup> Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии  
УдНЦ УрО РАН, Ижевск

### **Рентгеноэлектронное исследование влияния структуры полимеров на степень их модифицирования металл/углеродными наноструктурами**

В работе исследовалась зависимость степени модифицирования медь/углеродными наноструктурами полимеров – поликарбоната, полиметилметакрилата, поливинилового спирта, имеющих различные структуры и содержание кислорода.

Исследования методом рентгеноэлектронной спектроскопии проводились на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с разрешением  $10^{-4}$ , светосилой прибора 0,085 % при возбуждении AlK $\alpha$  линией 1486,5 эВ в вакууме  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  Па. Магнитный спектрометр по сравнению с электростатическим обладает рядом преимуществ, связанных с конструктивными возможностями рентгеноэлектронных магнитных спектрометров, которые заключаются в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров, а также возможности внешних воздействий на образец во время измерений.

Было показано, что для получения максимальной степени модифицирования исследованных полимеров необходимо содержание медь/углеродных наночастиц  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  %. При этом структура наномодифицированных полимеров подстраивается под структуру наночастиц. Степень модифицирования зависит от содержания в структуре полимера атомов кислорода. Чем больше атомов кислорода в структуре полимера, тем меньшее содержание наночастиц требуется для модифицирования полимеров: в поликарбонате начало модифицирования наблюдается при содержании наночастиц  $10^{-5}$  %, в полиметилметакрилате – при содержании наночастиц  $10^{-4}$  %, а для модифицирования поливинилового спирта минимальное содержание наночастиц  $10^{-3}$  %.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-2-1034).

---

© Шабанова И. Н., Кодолов В. И., Терехова Н. С., Сапожников Г. В., Полетов Я. А., Першин Ю. В., Рябова В. И., 2013

*И. Н. Шабанова*<sup>1,2</sup>, *В. И. Кодолов*<sup>3</sup>, *Н. С. Терехова*<sup>1</sup>, *Г. В. Сапожников*<sup>1,2</sup>,  
*Я. А. Полетов*<sup>3</sup>, *Ю. В. Першин*<sup>3</sup>, *В. И. Рябова*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, e-mail: xps@fti.udm.ru

<sup>2</sup> Удмуртский государственный университет, Ижевск

<sup>3</sup> Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии  
УдНЦ УрО РАН, Ижевск

### **Рентгеноэлектронное исследование влияния содержания металл/углеродных наноструктур и их активности на модифицирование полимеров**

Высокая активность наноструктур дает возможность использовать их для модифицирования материалов. Известно, что модифицирование сверхмалыми количествами наноструктур различных материалов позволяет улучшить их технические характеристики. Вместе с тем механизм такого влияния наноструктур на изменение структуры и свойств материала еще до конца не выяснен. В данной работе приведены объяснения этого процесса, полученные на основе экспериментальных рентгеноэлектронных результатов на примере полимерных систем.

В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра изучено влияние содержания медь/углеродных наноструктур и их активности на модифицирование полиметилметакрилата (ПММА). Для равномерного распределения медь/углеродной наноструктуры в объеме тонкодисперсной суспензия раствора полимера в хлористом метиле используется ультразвуковая обработка.

Показано, что при содержании наноструктур от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  % структура наномодифицированного оргстекла максимально изменяется, подстраиваясь под структуру наноформы, что приводит к изменению оптических свойств полимера. Изменение структуры полимера контролировалось по изменению формы S1s-спектра. Повышение активности поверхности наноструктур после функционализации приводит к увеличению степени модифицирования структуры полимера.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-2-1034).

### **Пленки наноглерода, осажденные реактивным импульсным магнетронным распылением**

В настоящее время чрезвычайно актуален вопрос о способах получения наноматериалов, подходящих для промышленной реализации. Особенно остро проблема технологической базы стоит для синтеза углеродных наноматериалов.

С каждым днем модификации углерода находят все больше конкретных применений в технике, для них открываются новые перспективы, они становятся объектом новых научных исследований. Причина столь пристального внимания кроется в способности атомов углерода образовывать различные типы связей  $sp^1$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  и структуры. Как известно, структура материала оказывается аморфной в условиях, когда скорость конденсации превосходит скорость кристаллизации, но для формирования нанокристаллитов в тонкопленочном конденсате необходимы весьма определенные условия. Измельчение зерен ростовой структуры и ее разупорядочивание имеют сильное воздействие на свойства углеродной модификации за счет влияния формы, размеров и плотности нанокристаллитов. Таким образом, из-за способности углеродного конденсата легко создавать столь различные атомные связи и структуры, мы каждый раз имеем дело практически с различными веществами. С одной стороны, данное свойство инвариантности форм углерода уже позволяет решать многие задачи современного материалостроения путем использования различных модификаций углерода в соответствующих областях. Аморфный углерод в зависимости от соотношения долей  $sp^2/sp^3$  кластеров является материалом резистивных, диэлектрических, защитных, просветляющих, биосовместимых покрытий. Пленки наноструктурированного графита и алмаза – важные материалы для суперконденсаторов, автоэмиссионных катодов, адсорбентов, износостойких покрытий. С другой стороны, упомянутое свойство инвариантности форм имеет отрицательное проявление, которое состоит в необходимости решения трудной задачи разработки точного и хорошо контролируемого технологического оборудования для синтеза углеродных материалов с заданными характеристиками. Если же помимо этого необходимо надежное промышленное оборудование, сложность задачи технолога возрастает в большей степени.

В качестве «инструмента» для управления свойствами поверхности и обеспечения устойчивого воспроизведения размеров в нанометровом диа-

пазоне весьма успешно применяется газоразрядная плазма. Плазменные технологии осаждения материалов методом магнетронного распыления легко внедряются в промышленность благодаря простоте масштабирования и обслуживанию установок, экологической чистоте, а также хорошему балансу качества синтезируемых покрытий и их стоимости. Техника импульсного магнетронного распыления (Pulsed Magnetron Sputtering – PMS) позволяет расширить технологические возможности известного метода. В отличие от традиционного магнетронного распыления постоянного тока величины плотности мощности распыления и ионизации плазмообразующего вещества во время следования импульса значительно выше. При этом средняя мощность относительно невелика из-за низкого коэффициента заполнения импульсов. При таких условиях характеристики осаждаемого материала могут существенно изменяться. Определенные успехи, достигнутые в области синтеза углеродных материалов с помощью PMS, говорят о перспективах развития данного направления. В PMS-системе осаждения с ионным ассистированием были получены пленки аморфного алмазоподобного углерода. С помощью реактивного PMS-осаждения были получены нанокompозитные пленки аморфного углерода с частицами металла. Реактивный характер процесса PMS-осаждения вносит дополнительные степени свободы для формирования материалов с новыми свойствами. Однако к настоящему моменту о PMS-осаждении пленок наноуглерода известно крайне мало.

В соответствии с указанными выше обстоятельствами целью данной работы являлось исследование осаждения пленок углерода методом реактивного импульсного магнетронного распыления.

Для осаждения использовалась установка, содержащая цилиндрическую вакуумную камеру, расположенные в камере планарный магнетрон с графитовой мишенью диаметром 7,6 см и подложкодержатель в виде стального диска, удаленный от мишени на расстояние 9 см. Для питания магнетрона генерировалось напряжение с частотой импульсов 29 кГц и длительностью 25 мкс. Импульсная мощность разряда  $N_i$  регулировалась в диапазоне 2,2–10,5 кВт. Осаждение проводилось с низкоэнергетическим ионным ассистированием. Плотность тока на подложку 80 мкА/см<sup>2</sup> поддерживалась неизменной во всех экспериментах. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния, температура которых в процессе осаждения не превышала 100 °С. В камеру напускалась смесь газов Ag : CH<sub>4</sub> (3 : 1). Время осаждения одного образца составляло 25 минут.

Анализ полученных образцов был проведен методами спектроскопии комбинационного рассеивания света (КРС) с длиной волны лазерного излучения 514,5 нм, наноиндентации, сканирующей эллипсометрии. Четырехзондовым методом было измерено поверхностное электросопротивление пленок.

На рис. 1 приводятся КРС для полученных пленок. Известно, что спектр КРС графита содержит узкую полосу  $G$  – пик вблизи  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующую решеточным колебаниям графеновых слоев. Разупорядочение графита приводит к сдвигу полосы  $G$  в ту или иную сторону и увеличению ее дисперсии. Полоса  $G$  сдвигается в сторону более высоких частот одновременно с возрастанием дисперсии фононных колебаний при измельчении графитовых зерен. Еще одна важная особенность этих спектров состоит в проявлении  $D$ -полосы вблизи  $1355\text{ см}^{-1}$ , которая связывается с разупорядочиванием кристаллической структуры, наличием кристаллитов, вызывающих нарушение правил отбора по волновому вектору, появлением как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -углерода. Отношение интегральных интенсивностей наблюдаемых полос  $I_D/I_G$ , как было показано в ряде работ, линейно растет с уменьшением размеров кристаллитов и может служить для оценки их размеров. У оптимизированного нанокристаллического графита  $I_D/I_G \approx 2$ . Между тем при  $I_D/I_G = 0,73$  ( $G$   $1595\text{ см}^{-1}$ ) средствами растровой электронной микроскопии сотрудниками МГУ были зарегистрированы нанорёбра графена. В нашем случае  $I_D$  возрастала по мере увеличения  $N_i$ . Отношения  $I_D/I_G$  равны 0,66 и 0,75 для спектров 2 и 3 соответственно (рассчитаны при вычтенном фоне фотолюминесценции). Интенсивная УФ-фотолюминесценция на приведенных спектрах указывает на наличие радиационных гидрогенизированных  $sp^2$ -центров. При смещенной  $G$ -полосе  $1600\text{ см}^{-1}$  и интенсивной  $D$ -полосе (спектры 2, 3) фотолюминесценция связывается также с присутствием нанокристаллитов.

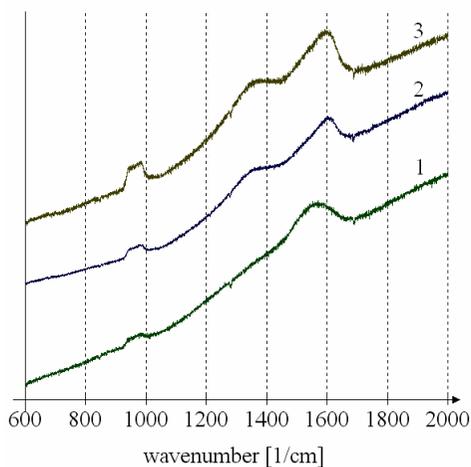


Рис. 1. Спектры КРС пленок, осажденных при  $N_i$ , кВт: 1 – 2,2; 2 – 4,1; 3 – 9,8

Наибольшее значение твердости пленок – 12 ГПа – было получено для образца, синтезированного при  $N_i = 4,1$  кВт. Столь значительное увеличение твердости по сравнению с исходным материалом (графитом) может быть связано с определенным размером  $sp^2$ -нанокристаллитов в этом образце, а также с наличием  $sp^3$ -углерода на границах зерен.

Результаты эллипсометрического анализа пленок показаны на рис. 2. Зависимости коэффициентов экстинкции  $k$  и преломления  $n$  пленок говорят о преобладании в них  $sp^2$ -связей. Коэффициент  $n$  связан с плотностью вещества и для алмазоподобных пленок обычно  $> 2$ . Что же касается коэффициента  $k$  (0,06 при  $\lambda = 500$  нм), то он для рассмотренных образцов также оказался относительно невысок, что говорит о малом поглощении света. Отражение пленок в области  $\lambda = 500$  нм менее 20 %. Все образцы интерферировали в видимом свете.

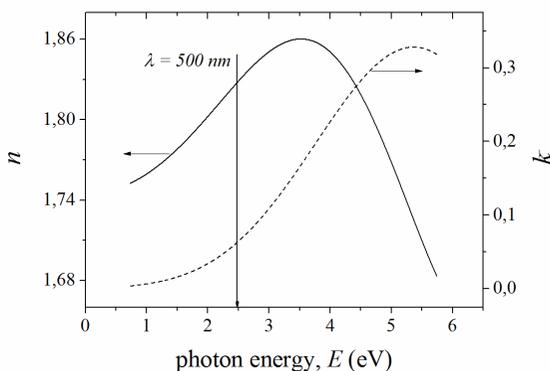


Рис. 2. Типичные зависимости оптических характеристик для осажденных пленок

Попытка измерить электросопротивление пленок четырехзондовым методом оказалась неудачной, так как значения этой величины во всех случаях оказались за пределами измерительных возможностей прибора – свыше  $10^7$  Ом/см.

Таким образом, тонкие пленки разупорядоченного углерода были синтезированы методом реактивного импульсного магнетронного распыления. Спектры КРС полученных пленок указывают на преобладание в пленках графитовых связей и на присутствие сильно измельченных доменов, получивших выраженные границы, размеры которых могут лежать в нано диапазоне, то есть нанокристаллитов. То обстоятельство, что наблюдаемые механические, оптические и электрические характеристики пленок (высокая твердость, адгезионная прочность, оптическая прозрачность, диэлектрическая прочность) графиту не присущи, подтверждает факт наличия нанокристаллитов, изменяющих свойства тонкопленочного материала.

## **Исследование порошков лигносульфоната натрия, модифицированных медь/углеродными нанокompозитами**

Существуют различные способы введения нанокompозитов в материал. Наиболее оптимальным является введение наноструктур в виде тонкодисперсных суспензий. Однако существует проблема поставки заинтересованным лицам больших объемов данных суспензий нанокompозитов. В связи с этим необходимо разработать другой способ доставки наноструктур для модификации композиционных материалов, в частности бетонов. Для этой цели предложено модифицировать пластификаторы металл/углеродными нанокompозитами для улучшения их пластифицирующих свойств. В качестве пластификатора был выбран лигносульфонат натрия ЛСТ. Целью эксперимента являлось определение активности суспензий, полученных при разбавлении водой модифицированных нанокompозитами порошков ЛСТ, и сравнение их с готовыми суспензиями наноструктур. Эксперимент заключался в том, что с помощью механической ступки были получены сухие смеси ЛСТ и медь/углеродных нанокompозитов, которые в дальнейшем разводились водой и исследовались с помощью КФК и ИК-спектроскопии для определения активности этих порошков по истечении длительного времени их хранения. После механохимического совмещения ЛСТ и нанокompозитов смесь пересыпалась в полиэтиленовый пакет на хранение без доступа воздуха.

Для контроля активности смеси проводят исследования суспензий на ИК-спектрометре на 1, 4, 7, 14-е сутки. Анализ ИК-спектров будет проводиться при сравнении интенсивностей и площадей пиков ИК-спектров на различные сутки.

ИК-спектры суспензий на 4, 7, 14-е сутки близки по числу линий, их интенсивности, волновым числам. ИК-спектры на 7 и 14-е сутки практически совпадают. При сравнении основных пиков ИК-спектров установлено, что площадь пиков, соответствующих колебаниям различных групп, отличается незначительно. Площадь пиков колебаний  $-C=C-$  связей ( $\approx 1650 \text{ см}^{-1}$ ), а также области колебаний гидроксильных групп ( $2900-3700 \text{ см}^{-1}$ ), больше у суспензий на 1-е сутки.

### Изменение волновых чисел при выдержке суспензий

Волновое число, см <sup>-1</sup>	1-е сутки	4-е сутки	7-е сутки	14-е сутки	Отнесение колебаний
1041	9,3	8,7	10,8	8,7	
1190	11,1	11,1	12	11,8	

Суспензии, полученные при разбавлении порошка модифицированного нанокompозитами ЛСТ по результатам измерения ИК-спектров и оптической плотности в течение 14 дней практически не отличаются. Таким образом, хранение модифицированных порошков в полиэтиленовых пакетах не оказывает негативного влияния на их характеристики и облегчает их поставку до потребителя. В ходе механохимического взаимодействия ЛСТ с нанокompозитами возрастает его плотность, что может привести к осложнениям при приготовлении тонкодисперсных суспензий.

*Л. Ф. Шкарпенко<sup>1,2</sup>, В. И. Кодолов<sup>1,2,3</sup>, О. А. Ковязина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

<sup>2</sup>ОАО «Ижевский электромеханический завод «Купол»

<sup>3</sup>Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии  
УдНЦ УрО РАН, Ижевск

### Разработка способа получения наномодифицированного пластификатора для бетонных композиций

В настоящее время для модификации бетонов применяются различные добавки, изменяющие пластифицирующие свойства бетонных смесей, ускоряющие твердение и т. д. Однако их широкое использование сдерживается высокой ценой. Пластификаторы с меньшей стоимостью не обладают необходимыми характеристиками. К тому же концентрация некоторых добавок может достигать 5 % от массы цемента. Любая из добавок, используемых для получения необходимых свойств бетона, обладает прямым и побочным действием, что приводит к появлению проблемы совместимости добавок. Чтобы избежать несовместимости, необходимо применять комплексные добавки, которых немного в России, а зарубежные не подходят для отечественных материалов. Наиболее перспективным представляется применение недорогих, но высокоэффективных модифицирующих добавок – металл/углеродных нанокompозитов (НК). Применение НК позволяет значительно улучшать свойства бетонов. Таким образом, было предложено модифицировать пластификатор металл/углеродным нанокompозитом для улучшения их пластифицирующих свойств. Целью эксперимента являлось

снижение концентрации пластификатора в бетонной смеси без потери пластичности и прочности материала за счет применения НК. Пластификатор, в свою очередь, будет препятствовать коагуляции наночастиц, играя роль ПАВ. В качестве пластификатора был выбран лигносульфонат натрия (ЛСТ), обладающий невысокой стоимостью.

Эксперимент заключался в следующем. В строительной лаборатории были проведены эксперименты по модификации тяжелых бетонов пластификатором, модифицированным медь/углеродным нанокомпозитом. В контрольном образце применялся суперпластификатор С-3 с концентрацией 0,8 % от массы цемента. Для наномодифицированных образцов концентрация пластификатора составляла 0,5 и 0,6 %. Анализ результатов испытаний показал, что пластичность бетонной смеси и прочность бетонных образцов с применением С-3 и модифицированного нанокомпозитом лигносульфоната натрия практически не отличается.

Таким образом, модификация пластификатора металл/углеродным нанокомпозитом приводит к повышению его пластифицирующих свойств и способствует улучшению характеристик бетона.

*А. Ю. Федотов<sup>1</sup>, Е. А. Аитова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт механики УрО РАН, Ижевск, e-mail: alezfed@gmail.com

<sup>2</sup> Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

### **Моделирование процессов взаимодействия и формирования наночастиц металлов в вакууме и газовых средах**

В последние годы основные достижения в различных областях науки и техники неразрывно связаны с процессом совершенствования средств вычислительной техники. С помощью компьютерного моделирования можно во много раз повысить информативность экспериментальных методов исследования наносистем. Метод молекулярной динамики (МД) широко используется для моделирования структуры и динамики различных молекул.

Целью данной работы является изучение методов молекулярной динамики и вычислительных алгоритмов на основе языка программирования tcl для реализации математической модели формирования наночастиц.

Для проведения исследования формирования наночастиц металлов был использован программный комплекс на основе свободно распространяемой программы NAMD. NAMD – параллельная программа молекулярной динамики для UNIX или Microsoft платформ, разработанных для высоковыполнимого моделирования в структурной биологии и часто используемая для

симуляции больших систем (миллионы атомов). Основные свойства моделирования определяются требуемыми параметрами и форматами файлов. Программный комплекс использует файлы банка данных белка (PDB), файлы PSF формата X-PLOR, файл параметра CHARMM19 ИЛИ CHARMM22, который определяет все или часть энергетических характеристик молекулярной системы.

Визуализация полученных выходных файлов осуществляется в программе VMD, которая предназначена для визуализации биологических молекул и анализа результатов моделирования в молекулярной динамике. VMD поддерживает большое число форматов файлов биомолекул, позволяет работать с большими объемами данных, имеет обширные возможности по визуализации и рендеренгу изображения и анимации. При помощи разработанного программного комплекса был осуществлен анализ результатов моделирования наносистемы, процессов объединения частиц в группы, определены их размеры, структурные и количественные свойства.

Работа выполнена при поддержке президиума УрО РАН в рамках научного проекта молодых ученых № 13-1-НП-196 «Исследование физико-механических свойств наноструктур на основе кремния и металлов».

*Г. П. Фетисов, К. С. Толмачев, Ю. А. Беремисова, Е. А. Степанова*  
Московский авиационный институт

### **Разработка биоинертных ионно-плазменных наноструктурных покрытий на имплантатах**

В настоящее время повышенное внимание материаловедов, конструкторов, технологов и медиков привлекают к себе коррозионностойкие аустенитные хромозотистые безникелевые стали. Дело в том, что они не только превосходят по механическим свойствам стали другого состава, но и позволяют повысить биоинертность имплантата. Хорошей биоинертностью обладают тантал, ниобий, цирконий, титан, их соединения, а также сплавы на основе кобальта. Именно эти металлы формируют на поверхности имплантатов из аустенитных сталей многофункциональные защитные покрытия.

Цель данной работы – создание материала имплантата, изготавливаемого из немагнитной хромозотистой коррозионностойкой стали с формируемыми на ней биоинертными ионно-плазменными покрытиями. Для нанесения покрытий на имплантаты выбран вакуумно-дуговой ионно-плазменный метод (PVD-покрытия). Эти покрытия характеризуются высокой прочностью связи

с подложкой, сопротивлением схватыванию, хорошими декоративными и антифрикционными свойствами.

Было проведено исследование влияния биоиспытаний имплантатов в среде живого организма на изменение шероховатости поверхности образцов из хроматистой стали с покрытиями и без них, а также на изменение массы образцов. В первом случае анализ приведенных данных показывает, что в большинстве случаев шероховатость поверхности образцов до и после биоиспытаний находится в тех же диапазонах значений. В результате второго исследования выяснилось, что во всех случаях происходит увеличение массы образцов.

Исследование образцов показало, что по степени биологической инертности все образцы хроматистых сталей с покрытиями распределяются так, как показано в таблице.

	Сталь без покрытия	Zr	ZrN	ZrC <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Nb	NbN	NbC <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Ti
Индекс биоактивности	16,8	4	5	3	6	4	12,5	9,5

Стали с наибольшим индексом биоактивности менее пригодны для использования в имплантации. В итоге был предложен материал для имплантатов, состоящий из хроматистой аустенитной нержавеющей стали с биоинертными ионно-плазменными покрытиями на основе циркония, ниобия и их соединений – нитридов и оксикарибидов.

*А. А. Фролова<sup>1</sup>, С. Г. Быстров<sup>2</sup>, И. Н. Шабанова<sup>2</sup>, В. И. Кодолов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

<sup>2</sup> Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

### **Модификация медь/углеродными нанокompозитами поливинилового спирта и исследование его морфологии и электронной структуры**

Высокая активность наноструктур дает возможность использовать их для модификации материалов. Известно, что модификация сверхмалыми количествами металл/углеродных наноструктур различных материалов позволяет улучшить их технические характеристики. Вместе с тем механизм такого влияния наноструктур на изменение структуры и свойств материала еще до конца не выяснен.

Было проведено исследование модификации частично гидролизованного поливинилового спирта (ПВС) марки ВР-05 медь/углеродными нанокompозитами

зитами (Cu/C). Получены образцы пленок из водных растворов ПВС с содержанием нанокмполитов 0,001 и 0,01 % от массы сухого ПВС, а также контрольный образец. Для равномерного распределения нанокмполита растворы подвергались ультразвуковому воздействию. Исследование топографии полученных пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER 47 PRO в полуконтактном режиме показало, что при введении в ПВС модифицирующей добавки (Cu/C нанокмполита) в количестве 0,001 % происходит увеличение шероховатости поверхности образца (табл.) и изменение распределения по размерам особенностей рельефа поверхности (рис. 1 и 2). Данный результат может быть обоснован преобразованием надмолекулярной структуры ПВС под действием добавки.

### Шероховатость исследуемых образцов

№ образца	Характеристика исследуемого образца	Шероховатость Ra, нм	Среднеквадратическое отклонение, нм
1	ПВС контрольный	1,6	0,2
2	ПВС + 0,001% Cu/C	2,13	0,5
3	ПВС + 0,01% Cu/C	1,4	0,2

Исследование образцов пленок методом рентгеноэлектронной спектроскопии с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра показало изменение структуры наномодифицированного ПВС (с содержанием 0,001 % Cu/C) по сравнению с немодифицированным (рис. 3, 4).

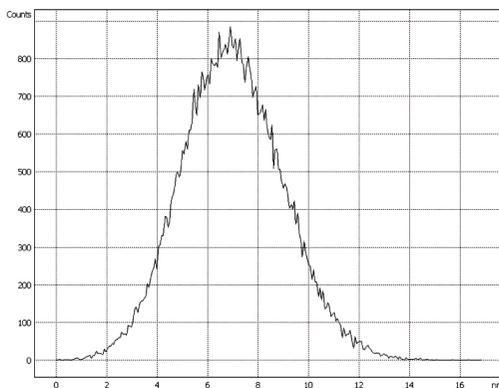


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам особенностей рельефа поверхности образца № 1



Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам особенностей рельефа поверхности образца № 2

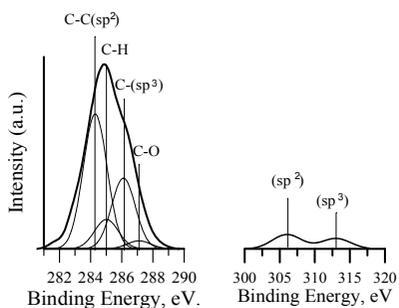


Рис. 3. C1s-спектр медь/углеродного нанокompозита

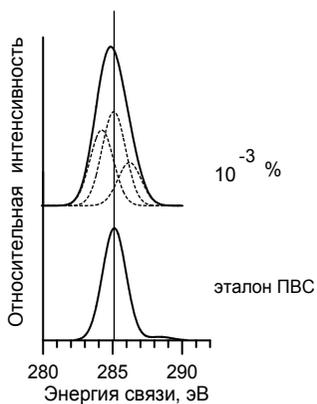


Рис. 4. Рентгеноэлектронные C1s-спектры поливинилового спирта (ПВС) и ПВС+ 0,001 % медь/углеродного нанокompозита

Таким образом, изменение электронной структуры поливинилового спирта под влиянием сверхмалых количеств нанокompозита приводит к существенным изменениям надмолекулярной структуры полимера и в последующем к изменению его адгезионных характеристик.

*Е. В. Харанжевский, М. Д. Кривилёв, С. М. Решетников*  
Удмуртский государственный университет, Ижевск

### **Влияние лазерной обработки нелегированных сталей на состав и коррозионно-электрохимические свойства поверхности**

Одним из эффективных способов изменения состава и свойств поверхности металлических материалов является лазерная обработка. Чаще всего лазерное облучение поверхности сводится по сути к проведению микрометаллургических процессов. Используют также микронаплавку тонких слоев легирующих компонентов.

В наших работах предложена принципиально иная технология лазерной обработки материалов для модификации их поверхностных слоев, а именно импульсный сканирующий режим лазерного облучения. Установлено, что в ходе такой обработки различных сталей на их поверхности создаются поверхностные соединения из элементов подложки металла и газовой среды в зоне лазерного облучения. Указанные соединения носят, как правило, нестехиометрический характер, состоят из агрегатов наноразмерного диапазона. Это придает поверхности повышенную адсорбционную и химическую активность.

На примере сталей 20, У-10 и 40Х с помощью методов рентгеновской дифракции, СЭМ, РФЭС, микрозондового анализа показано, что предложенная технология импульсного лазерного облучения в специально разработанных режимах приводит к синтезу на поверхности упомянутых сталей различных наноструктурных форм, в том числе смешанных оксидов железа нестехиометрического состава. Данные оксидные слои обладают большой плотностью. Высокая плотность соединения с подложкой обеспечивается за счет короткоимпульсной обработки поверхности, когда в условиях высокоскоростной кристаллизации отсутствуют формирование крупнозеренной структуры и накопление напряжений. Максимальная толщина оксидов не превышает 40–50 нм. Наличие таких слоев переводит поверхность сталей после соответствующей обработки в устойчивое пассивное состояние, характеризующееся повышенной коррозионной стойкостью. Неравновесные наноструктуры, образованные на стали 40Х, обладают кроме этого повышенной электрокатали-

тической активностью в реакции катодного выделения водорода при электролизе водных растворов щелочей. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать подобные материалы в качестве перспективных катодов для электрохимического получения водорода.

*А. В. Холзаков<sup>1,2</sup>, А. Г. Пономарев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск

e-mail: [alkholza@yahoo.com](mailto:alkholza@yahoo.com), [xps@ftiudm.ru](mailto:xps@ftiudm.ru)

### **Кластерное строение поверхностных слоев 3d-сплавов в жидком состоянии при изотермических выдержках**

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование изменения состава поверхностных слоев сплавов на основе 3d-металлов в жидком состоянии при изотермических выдержках, в широком интервале температур. Для метода РФЭС глубина анализируемого слоя составляет 3–5 нм. Образец в виде ленты помещался в исследовательскую камеру спектрометра (Трапезников В. А. [и др.]. Создание автоматизированного электронного магнитного спектрометра для исследования расплавов. Отчет ВНИИЦентра № 12880067297. 1989), затем осуществлялся нагрев до температуры плавления. Плавление образца контролировалось по спектрам внутренних линий элементов сплава и по линии O1s. При переходе в жидкое состояние исследованных сплавов содержание кислорода в поверхностных слоях резко падает. В дальнейшем нагрев осуществлялся ступенчато, с выдержкой при каждой температуре порядка 2 часов. При изотермической выдержке поочередно сканировались спектры внутренних уровней элементов. Поскольку важным представляется изменение состава поверхностных слоев расплава с течением времени, в качестве критерия выбиралось отношение интенсивностей двух определенных ранее линий.

В жидком состоянии при изотермических выдержках обнаружено немонокотное поведение состава поверхностных слоев металлических расплавов. Используя представления о кластерном строении жидкого металлического состояния, можно предположить, что подобные изменения связаны с перераспределением кластеров поверхностной и приповерхностной области расплава. Для подтверждения этого утверждения проведено послойное изучение состава аморфных лент, полученных быстрой закалкой, в результате которой структура расплава «замораживается» в твердом состоянии.

Работа выполнена при поддержке гранта 12-У-2-1001.

### **Влияние металл-углеродных наночастиц с гидроксильными группами на структуру воды**

В настоящее время в литературе появляются экспериментальные данные, свидетельствующие о радикальных изменениях структуры воды и других полярных жидкостей при внесении малых количеств (порядка тысячных долей процента по массе) поверхностно активных наночастиц. При дальнейшем использовании в технологических процессах вода, модифицированная наночастицами, часто приводит к качественному изменению свойств продуктов, включая улучшение различных механических характеристик.

В докладе приводятся результаты квантовохимических расчетов взаимодействия молекулы воды с гидроксильной графитоподобной оболочкой, содержащей металлический нанокластер. Расчеты были выполнены в рамках метода функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Для всех атомов модельной системы, кроме кислорода, использовался базисный набор 6-31G. Для атомов кислорода в базисный набор были дополнительно включены поляризационные и диффузные функции для более точного расчета энергии водородной связи и взаимодействия гидроксильной группы с углеродной оболочкой. Таким образом, для атомов кислорода использовался базисный набор 6-31+G\*. Все расчеты были выполнены в программе PC-Gamess [1, 2]. Для атомов переходных металлов использовались базисные наборы из работы [3], для остальных элементов использовались базисы из программы PC-Gamess. В качестве модельных систем рассматривались графитоподобные углеродные кластеры, содержащие дефектное пятиугольное и семиугольное ароматическое кольцо с одной OH-группой. В качестве металлического кластера рассматривались двухатомные кластеры Ni и Cu.

Основным выводом из расчетов является значительное повышение энергии водородной связи с молекулой воды для углеродных графитоподобных наночастиц, содержащих ядро из атомов переходного металла. Кроме того в присутствии металла повышается энергия C-O-связи между углеродной оболочкой и гидроксильной группой. Таким образом, увеличивается вероятность образования гидроксильных наночастиц. Для комплекса  $Cu_2C_{27}N_{13}OH \times H_2O$  с бездефектной углеродной оболочкой энергия водородной связи возрастает в 2,5 раза по отношению к аналогичному комплексу без

металла. Наибольшая энергия водородной связи получена для комплекса  $\text{Ni}_2\text{C}_{27}\text{H}_{13}\text{OH}\times\text{H}_2\text{O}$ . Эта энергия превышает энергию водородной связи в димере воды более чем на 40 %.

### Библиографические ссылки

1. *Granovsky A. A.* PC GAMESS version 7.1.5. – URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

2. *Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – No. 14. – P. 1347–1363.

3. *Valiev M., Bylaska E. J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T. P., van Dam H. J. J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T. L., de Jong W. A.* // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – 181, 9. – P. 1477–1489.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Александров В. А., Калужный Д. Г., Александрович Е. В., Петров В. Г., Бурнышев И. Н., Мокрушина М. И.</i> Взаимодействие Ag-Pd толстопленочных резисторов с водородом.....	3
<i>Александрович Е. В., Степанова Е. В., Вахрушев А. В., Федотова И. В.</i> Оптические свойства тонких поликристаллических пленок Ge-Se .....	4
<i>Ассовский И. Г., Берлин А. А., Горенберг А. Я., Кузнецов Г. П., Агабеков В. Е., Рогачев А. В., Гайшун В. Е., Косенок Я. А., Коваленко Д. Л., Капшай М. Н.</i> Наноструктурные аэро- и ксерогели. Новые методы получения.....	5
<i>Афанасьева Е. С., Слепцова С. А.</i> Изучение свойств нанокompозитных материалов на основе политетрафторэтилена.....	6
<i>Ахмадишина К. Ф., Бобринецкий И. И., Комаров И. А., Маловичко А. М., Неволин В. К., Петухов В. А.</i> Исследование электрических и оптических свойств гибких прозрачных проводящих покрытий на основе пленок углеродных нанотрубок .....	7
<i>Балахнин А. Н., Панов Д. О., Симонов Ю. Н.</i> Комплексная деформационно-термоциклическая обработка как способ диспергирования структуры и повышения уровня свойств низкоуглеродистой конструкционной стали .....	8
<i>Беляева Е. А., Шацкая Т. Е., Натрусов В. И., Осипчик В. С., Тринеева В. В.</i> Наномодифицированные эпоксидные матрицы для производства конкурентоспособных композиционных материалов.....	9
<i>Бобринецкий И. И., Комаров И. А., Неволин В. К.</i> Комплексное исследование наноматериалов при создании компонентов углеродной наноэлектроники .....	11
<i>Бологов Д. В., Фетисов Г. П., Фролова В. В.</i> Нанотехнологии в образовательном процессе кафедры.....	12
<i>Быков Ю. А., Картухин С. Д.</i> Классификация конструкционных наноматериалов.....	13
<i>Быстров С. Г.</i> Исследование локального физико-химического строения сверхтонких слоев полимерных композиционных материалов: проблемы и решения.....	14
<i>Васильченко Ю. М., Васильченко М. Ю., Ширококов К. П., Стрелков М. Н., Перевощикова А. В.</i> Модификация волокон полиэтилентерефталата металл/углеродными наноструктурами.....	15
<i>Васильченко Ю. М., Захаров А. И., Тринеева В. В., Кодолов В. И.</i> Модификация эпоксидных композиций горячего отверждения металл/углеродными наноструктурами .....	17
<i>Вахрушев А. В., Федотов А. Ю.</i> Исследование свойств наночастиц и нанокompозитов методами математического моделирования.....	18
<i>Викарчук А. А., Дорогов М. В., Довженко О. А., Чернохаева Е. Ю.</i> Физические основы создания из металлических и косаэдрических микрочастиц специфических нанообъектов и нанокатализаторов с развитой поверхностью .....	20
<i>Вохмянин Д. С., Порозова С. Е., Шоков В. О.</i> Влияние осадителя на синтез нанопорошка диоксида циркония.....	21
<i>Гаджибекова И. А.</i> Разработка технологии оперативного управления информацией при проектировании ассортимента производственной одежды .....	22

<i>Гасанов З. Д.</i> Высокоэнергетические методы воздействия на дезинтеграцию агломератов детонационных наноалмазов .....	25
<i>Графутин В. И., Бритков И. М., Евстафьев С. С., Бритков О. М., Илюхин В. А., Илюхина О. В., Мясичева Г. Г., Савельев Г. И., Прокопьев Е. П., Тимошенко А. С., Тимошенко С. П., Фунтиков Ю. В.</i> Исследования нанообъектов в материалах на основе кремния методами позитронной аннигиляционной спектроскопии .....	27
<i>Графутин В. И., Бритков И. М., Евстафьев С. С., Бритков О. М., Илюхин В. А., Илюхина О. В., Мясичева Г. Г., Савельев Г. И., Прокопьев Е. П., Тимошенко А. С., Тимошенко С. П., Фунтиков Ю. В.</i> Методом УРАФ и ВРАФ определены размеры и концентрации нанодфектов в пористых и облученных материалах на основе кремния и железа .....	28
<i>Графутин В. И., Илюхина О. В., Прокопьев Е. П.</i> Определение методом УРАФ электронных свойств переходных металлов .....	29
<i>Громов В. Е., Гришунин В. А., Воробьев С. В., Райков С. В., Иванов Ю. Ф., Коновалов С. В., Комиссарова И. А., Дербичева Н. С.</i> Влияние электронно-пучковой обработки на эволюцию наноструктурно-фазовых состояний в сталях при многоцикловой усталости .....	33
<i>Дзидзигури Э. Л.</i> Применение методов рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов .....	34
<i>Дядьбенков В. В., Микрюков В. Р., Полетаев Г. М., Сосков А. А., Старостенков М. Д., Проклушина Д. Е.</i> Исследование атомной структуры тройных стыков, получающихся в результате кристаллизации из расплава, на примере двухмерной модели .....	34
<i>Жиров Д. К., Тринеева В. В.</i> Получение субмикронных порошков в многоступенчатом механореакторе .....	35
<i>Забугин А. В., Гавриленко А. С., Гончаренко И. М.</i> Особенности формирования физико-механических свойств наноструктурированных покрытий в многокомпонентной плазме дуговых разрядов .....	38
<i>Заводчикова А. А., Сафонов В. В., Иванов В. Б.</i> Нанопигменты: от получения к применению .....	39
<i>Zaikov G. E., Lomakin S. M., Kozlowski R.</i> Thermal degradation and combustion behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites .....	40
<i>Zaikov G. E., Lomakin S. M., Kozlowski R., Kim Gyeong-Man, Michler G. H.</i> Thermal degradation and combustion of polyethylene nanocomposites .....	41
<i>Ильина Ю. С., Сидняев Н. И.</i> Управление температурным полем в наноконпозиционных материалах .....	42
<i>Когай В. Я.</i> Получение нанокристаллических пленок селенида индия при спонтанной взрывной кристаллизации .....	43
<i>Кодолов В. И.</i> Проблемы и перспективы развития нанохимии при синтезе металл/углеродных наноконпозитов и самоорганизации материалов .....	45
<i>Колпаков М. Е., Дресвянников А. Ф.</i> Электрохимический синтез дисперсных прекурсоров системы Fe-W-Al .....	50
<i>Кораблев Г. А., Петрова Н. Г., Кораблев Р. Г.</i> Многоплановые факторы проявления энтропии .....	51

<i>Кораблев Г. А., Хохряков Н. В., Заиков Г. Е., Васильев Ю. Г.</i> Многопланные факторы проявления энтропии .....	54
<i>Костенков С. Н., Харанжевский Е. В.</i> Моделирование переноса лазерного излучения в металлических ультрадисперсных порошках .....	55
<i>Лапин А. А., Чугунов Ю. В.</i> Антиоксидантная активность нанокластеров воды .....	56
<i>Ляхович А. М.</i> Механизм защитного антикоррозионного действия наноразмерных органических покрытий .....	58
<i>Маратканова А. Н., Сюгаев А. В., Шаков А. А., Ломаева С. Ф.</i> Новый подход к синтезу металлических наполнителей для магнитодиэлектрических композитов – Fe/органическая матриц .....	59
<i>Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Симонов Е. Ф.</i> Междисциплинарные проблемы получения новых наноматериалов .....	59
<i>Михайлов О. В., Чачков Д. В., Казымова М. А.</i> Молекулярные нанотехнологии и структурно-химический дизайн «самосборки» макроциклических металлохелатов в желатин-иммобилизованных матричных имплантатах .....	60
<i>Морозов М. М., Маркова Т. Н., Ефимов О. Ю., Громов В. Е., Иванов Ю. Ф., Коновалов С. В., Комиссарова И. А.</i> Наноразмерные структурно-фазовые состояния, возникающие при термомеханическом упрочнении арматуры .....	62
<i>Мурин А. В., Холзаков А. В.</i> Компьютерное моделирование нанокластерной структуры Cu, Ni и Au в жидком и переохлажденном состоянии .....	63
<i>Николаев А. Л., Гопин А. В., Божевольнов В. Е., Андропова Н. В., Трещалина Е. М., Чичерин Д. С.</i> Ультразвуковая наномедицина в аспекте терапии онкологических заболеваний .....	64
<i>Николаева А. В., Самойлов В. М., Бехли Л. С., Мельников В. П., Данилов Е. А.</i> Роль ПАВ в процессе получения водных суспензий графеновых наночастиц .....	65
<i>Новоселов А. А., Баянкин В. Я.</i> Изменение химического состава и структуры поверхностных слоев фольги Ni-Cu при ионной имплантации .....	66
<i>Оглезнева С. А., Каченюк М. Н., Порталов М. Н.</i> Исследование кинетики спекания нанодисперсных порошков железа и никеля .....	67
<i>Першин Ю. В., Быстров С. Г., Кодолов В. И.</i> Исследование морфологии поликарбоната модифицированного медь/углеродным нанокompозитом .....	68
<i>Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф.</i> Электрохимический синтез и физико-химические свойства наноструктурированного оксида марганца .....	75
<i>Печина Е. А., Юшкова Д. Р., Иванов С. М., Ладьянов В. И.</i> Влияние интенсивной пластической деформации кручением на структуру и свойства композитов системы Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
<i>Плетнев М. А., Перевоицков А. Г.</i> Влияние металл-углеродных нанокompозитов на защитные свойства ингибиторов .....	77
<i>Полетов Я. А., Кодолов В. И.</i> Разработка технологии эффективного ввода Me/C нанокompозита в полимерные матрицы .....	78
<i>Райков С. В., Ионина А. В., Будовских Е. А., Иванов Ю. Ф., Громов В. Е.</i> Особенности структуры поверхности титанового сплава ВТ6 после электро-взрывного науглероживания совместно с порошком карбида кремния .....	79

<i>Ремзова Е. В., Сырков А. Г.</i> Зависимость антифрикционных свойств трибо-системы от реакционной способности поверхностно-модифицированного металла-наполнителя .....	80
<i>Рухов А. В.</i> Подход к проектированию объектов углеродной наноиндустрии .....	82
<i>Северюхин А. В., Северюхина О. Ю.</i> Моделирование теплофизических свойств нанокмпозиционных материалов на основе кремния и полупроводниковых силицидов .....	83
<i>Самойлов В. М., Николаева А. В., Трофимова Н. Н., Ерпулева Г. А., Данилов Е. А., Мельников В. П.</i> Получение водных суспензий малослойных графеновых структур из естественного графита .....	84
<i>Самофалова Т. В., Овечкина Н. М., Семенов В. Н., Харин А. Н.</i> Фазовый состав и структура пленок PbS, синтезированных из тиомочевинных комплексов .....	85
<i>Семакина Н. В.</i> Организация региональной системы непрерывного образования в сфере наноматериаловедения .....	86
<i>Семакина Н. В., Белых В. В., Благодатских И. И., Гненный А. В., Килин П. Д.</i> Фрактальный метод оценки структуры пенографита .....	87
<i>Семакина Н. В., Семакина К. Э.</i> Оценка потенциала развития нанообразования в Удмуртской Республике .....	89
<i>Семакина К. Э., Сырыгин С. П.</i> Статистико-экономический анализ финансирования нанотехнологий в Российской Федерации .....	90
<i>Сидняев Н. И.</i> Метод аппроксимирующего гамильтониана при определении термодинамического потенциала наноматериалов .....	91
<i>Силина О. В., Югай С. С., Спирин А. И.</i> Влияние диспергирования зерна аустенита на азотируемость низкоуглеродистой мартенситной стали .....	92
<i>Sorokina I. D., Zinkicheva T. T., Nazmutdinov R. R., Dresvyannikov A. F.</i> Heteronuclear Fe(III) and Al(III) containing compounds .....	93
<i>Соскова Н. А., Райков С. В., Кобзарева Т. Ю., Ващук Е. С., Будовских Е. А., Иванов Ю. Ф., Громов В. Е.</i> Структура поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после электровзрывного науглероживания совместно с порошком оксида циркония .....	94
<i>Сырков А. Г., Назарова Е. А., Пцелко Н. С., Симаков А. С.</i> Нелинейность трибохимических свойств гетерогенных систем, наполненных поверхностно-модифицированными металлами .....	95
<i>Сюгаев А. В., Лялина Н. В., Ломаева С. Ф., Решетников С. М.</i> Влияние субмикроструктурного состояния на электрохимические свойства меди .....	97
<i>Терешкин И. П.</i> Высокоэффективные суперпластификаторы с наноструктурами для цементных вяжущих .....	98
<i>Тринеева В. В.</i> Получение металл/углеродных нанокмпозитов и исследование их структурных особенностей .....	99
<i>Трофимов В. Н., Кузнецова Т. В.</i> Волочение сплошных профилей некруглого поперечного сечения для производства низкотемпературных сверхпроводников .....	100
<i>Тырышкина Л. Е., Чисанова Г. А.</i> Применение наноалмазов для получения композиционных гальванических покрытий на основе меди .....	102

Чаусов Ф. Ф., Сомов Н. В., Наймушина Е. А., Шабанова И. Н. Синтез и структура тетраэтра натрия нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тридекагидрата $\text{Na}_4 [\text{N}(\text{CH}_2 \text{PO}_3)_3 \text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .....	103
Чаусов Ф. Ф., Игнатов Д. С. Некоторые особенности характеристики и защиты объектов патентных прав, относящихся к нанотехнологиям .....	107
Четыркин Ю. Б., Басарыгина Е. М., Путилова Т. А. Перспективы использования нанотехнологий в условиях завода зеленых растений.....	108
Шабанова И. Н., Кодолов В. И., Терехова Н. С., Сапожников Г. В., Полетов Я. А., Першин Ю. В., Рябова В. И. Рентгеноэлектронное исследование влияния структуры полимеров на степень их модифицирования металл/углеродными наноструктурами.....	109
Шабанова И. Н., Кодолов В. И., Терехова Н. С., Сапожников Г. В., Полетов Я. А., Першин Ю. В., Рябова В. И. Рентгеноэлектронное исследование влияния содержания металл/углеродных наноструктур и их активности на модифицирование полимеров .....	110
Шевченко Е. Ф. Пленки наноуглерода, осажденные реактивным импульсным магнетронным распылением.....	111
Шкарпенко Л. Ф., Кодолов В. И. Исследование порошков лигносульфоната натрия, модифицированных медь/углеродными нанокompозитами .....	115
Шкарпенко Л. Ф., Кодолов В. И., Ковязина О. А. Разработка способа получения наномодифицированного пластификатора для бетонных композиций .....	116
Федотов А. Ю., Автова Е. А. Моделирование процессов взаимодействия и формирования наночастиц металлов в вакууме и газовых средах.....	117
Фетисов Г. П., Толмачев К. С., Берebesова Ю. А., Степанова Е. А. Разработка биоинертных ионно-плазменных наноструктурных покрытий на имплантатах.....	118
Фролова А. А., Быстров С. Г., Шабанова И. Н., Кодолов В. И. Модификация медь/углеродными нанокompозитами поливинилового спирта и исследование его морфологии и электронной структуры.....	119
Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д., Решетников С. М. Влияние лазерной обработки нелегированных сталей на состав и коррозионно-электрохимические свойства поверхности.....	122
Холзаков А. В., Пономарев А. Г. Кластерное строение поверхностных слоев 3d-сплавов в жидком состоянии при изотермических выдержках .....	124
Хохлаков Н. В. Влияние металл-углеродных наночастиц с гидроксильными группами на структуру воды .....	124



*Научное издание*

ОТ НАНОСТРУКТУР, НАНОМАТЕРИАЛОВ  
И НАНОТЕХНОЛОГИЙ К НАНОИНДУСТРИИ

Четвертая международная конференция  
Ижевск, 3–5 апреля 2013 года

Тезисы докладов

*Под общей редакцией профессора В. И. Кодолова*

В редакции авторов

Технический редактор *С. В. Звягинцова*  
Корректор *Я. В. Олина*  
Верстка *Н. В. Паклиной*

Директор издательства Г. А. Осипова

Подписано в печать 28.03.13. Усл. печ. л. 7,67. Тираж 100 экз. Заказ № 124  
Издательство Ижевского государственного технического университета  
имени М. Т. Калашникова  
Отпечатано в типографии Издательства ИжГТУ. 426069, Ижевск, Студенческая, 7